



Synthèses et études d'analogues à la matière organique cométaire

Fanomezantsoa M. Michaëlle Bouilloud Randriarimanana

► To cite this version:

Fanomezantsoa M. Michaëlle Bouilloud Randriarimanana. Synthèses et études d'analogues à la matière organique cométaire. Astrophysique [astro-ph]. Université Paris-Est, 2015. Français. NNT : 2015PESC1146 . tel-01304453

HAL Id: tel-01304453

<https://theses.hal.science/tel-01304453>

Submitted on 22 Jun 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Thèse de doctorat de l'UNIVERSITE PARIS EST (UPE)

Spécialité : Sciences de l'Univers et Environnement

Ecole doctorale de Sciences, Ingénierie et Environnement (SIE)

Présentée par

Fanomezantsoa Mamiarimanana Michaëlle BOUILLOUD-RANDRIARIMANANA
(RAVELOSON)

Synthèses et études d'analogues à la matière organique cométaire.

Jury de thèse composé de :

Isabelle Couturier	Maître de conférence	Rapporteure
Eric Quirico	Professeur	Rapporteur
Nathalie Carrasco	Professeure	Examinatrice
Jean-Claude Guillemin	Directeur de recherche	Examineur
Yves Bénilan	Professeur	Co-directeur
Nicolas Fray	Maître de conférence	Directeur

Date de soutenance : 23/09/2015

Sommaire

1 Chapitre 1 Du milieu interstellaire à la formation du système solaire 15

1.1	Le milieu interstellaire	15
1.1.1	Les environnements du milieu interstellaire	15
1.1.2	Les molécules détectées dans le MIS	17
1.1.3	Chimie à la surface des grains glacés dans le milieu interstellaire	19
1.1.3.1	Chimie à la surface des grains	19
1.1.3.2	Sources d'énergies et chimie à la surface des grains glacés	20
1.2	Du milieu interstellaire aux comètes.....	22
1.3	Les comètes	23
1.3.1	Comètes : Eléments historiques.....	23
1.3.2	Comètes : définitions.....	24
1.3.3	Pourquoi étudier les comètes ?	25
1.3.4	Comment étudier les comètes ?	26
1.3.5	Description de quelques missions in-situ.....	27
1.3.6	Les noyaux cométaires	30
1.3.7	La coma.....	32
1.3.8	Les grains cométaires	34
1.3.8.1	La composante organique	34
1.3.8.2	La composante minérale	35
1.3.9	Les IDPs et les micrométéorites	36
1.3.10	Les simulations en laboratoire	37
1.3.10.1	Les molécules synthétisées	38
1.3.10.2	Une molécule organique réfractaire particulière : Le HMT	39

1.4	Problématique de cette thèse	41
2	Chapitre 2 Le dispositif expérimental OREGOC et méthodes analytiques.....	45
2.1	Description du dispositif expérimental OREGOC	45
2.1.1	Objectifs généraux.....	45
2.1.2	Agencement général	45
2.1.2.1	La fenêtre d'expérimentation et le contrôle de température.	47
2.1.2.2	La rampe d'injection	49
2.1.2.3	Le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	50
2.1.2.4	Le spectromètre de masse	51
2.1.2.5	Système interférométrique de mesure d'épaisseur.	53
2.1.2.5.1	Méthodologie.....	53
2.1.2.5.2	Mesures et caractérisation de la vitesse de dépôt des glaces pures	54
2.1.2.6	Synchronisation	56
2.1.3	Les sources de photons	58
2.1.3.1	Lampe micro-ondes	58
2.1.3.2	La lampe E-lux.....	62
2.2	Photochimie et actinométrie.....	64
2.2.1	Principe de la photochimie.....	64
2.2.2	Photolyse	64
2.2.2.1	Rendements quantiques.....	64
2.2.2.2	Photolyse et transfert radiatif.	65
2.2.2.3	Vitesse de réaction et constante de photolyse	67
2.2.3	Actinométrie.....	68
2.2.3.1	Principe et choix	68
2.2.3.2	Photolyse et rendements quantiques de O ₂	69
2.2.3.3	Sections efficaces d'absorption de O ₂ dans le domaine de l'ultraviolet du vide.	70
2.2.3.4	Absorption par un film de O ₂	71

O ₃	2.2.3.5	Détermination de l'évolution temporelle de la densité de colonne de	72
	2.3	Molécules et mélanges étudiées	74
	2.3.1	Les huit molécules étudiées	74
	2.3.2	Mélanges classiques et spécifiques.....	74
25K.	3	Chapitre 3 Mesures des sections efficaces intégrées de 8 molécules à	77
	3.1	Sections efficaces intégrées : Pourquoi ?	77
	3.1.1	Intérêt des sections efficaces intégrées	77
	3.1.2	Définition	78
	3.1.3	Pourquoi remesurer les sections efficaces intégrées	78
	3.2	Méthodologie sur les mesures des sections efficaces intégrées	79
	3.2.1	Des interférences à la densité de colonne	79
	3.2.2	L'intégrale d'une bande d'un spectre en absorbance.....	81
	3.3	Principaux résultats et applications astrophysiques	81
	3.4	Article.....	84
	4	Chapitre 4 Caractérisation du processus de photolyse : Etude de	
		l'influence de la longueur d'onde de photolyse sur la chimie du CH ₄ et du CO ₂ .	
			103
	4.1	Pourquoi étudier l'influence de la longueur d'onde?	103

4.2	Photolyse du CH ₄	104
4.2.1	La photolyse du CH ₄	105
4.2.2	Protocoles expérimentaux et conditions d'analyses	106
4.2.3	Identification et quantification des produits de la photolyse du CH ₄	108
4.2.4	Absorption du CH ₄ en fonction de la longueur d'onde et quantification des irradiances spectrales.....	112
4.2.5	Résultats	116
4.2.6	Discussion sur les rendements quantiques de production de C ₂ H ₆ et C ₂ H ₂ lors de la photolyse du CH ₄	123
4.2.7	Comparaison avec la littérature	124
4.3	Photolyse du CO ₂	126
4.3.1	Protocoles expérimentaux et conditions d'analyses	126
4.3.2	Identification et quantification des produits de photolyse de CO ₂	128
4.3.3	Absorption de CO ₂ en fonction de la longueur d'onde et quantification des irradiances	130
4.3.4	Résultats	134
4.3.5	Remarques et conclusion	136
5	Chapitre 5 Etudes des analogues produits en laboratoire avec le dispositif expérimental OREGOC ; influence de l'ajout du CH ₄ dans le mélange initial sur la nature des résidus à 300K.	139
5.1	L'ajout du méthane pour augmenter la représentativité des résidus organiques	139
5.2	Protocole de synthèse d'analogue à la matière organique.....	140
5.2.1	Protocole expérimental et objectifs.....	140
5.3	Influence de l'ajout de méthane dans le mélange initial sur les produits de photolyses	143
5.3.1	Analyse en IR	143

5.4	Influence de l'ajout de méthane dans le mélange initial sur la nature des résidus produits à hautes températures.	148
5.4.1	Analyse des spectres de 25K à 200K	148
5.4.2	Analyse des spectres de 200 à 300K	153
5.4.2.1	Analyse des spectres à 200K.....	153
5.4.2.2	Evolution des spectres de 200 à 300K.....	155
5.4.3	Caractérisation du résidu à 300K	157
5.5	Conclusion	163
6	Conclusions générales et perspectives.....	166
7	Bibliographie.....	172
8	Annexes	184
8.1	ANNEXE 1 : Quelques définitions de l'IUPAC (International Union of Pure and applied Chemistry) concernant les grandeurs utilisées en photochimie.	184
8.2	Annexe 2 : Description du spectromètre VUV.....	185
8.3	Annexe 3 : Transmissions des fenêtres en CaF ₂ et MgF ₂	189
8.4	Annexe 4: Optimisation de la lampe micro-ondes	191
9	Résumé.....	196
10	Summary.....	197

« There are:

- known knowns
- Known unknowns
- and unknown unknowns »

Donald Rumsfeld



Remerciements

La thèse, une aventure qui dure 3 ans à laquelle je voulais participer... Et bien j'ai été servie! Je me rappelle encore très bien du moment où mon futur directeur de thèse m'a appelée pour me dire que j'ai obtenu un financement ministériel pour travailler sur les comètes. Donc encore 3 ans de vie « étudiante » ! Enfin, on est étudiant parce qu'on a encore la carte imaginaire, les différentes réductions mais on n'est plus étudiant parce qu'on donne des cours aux vrais étudiants et on tutoie nos professeurs d'avant.

Jamais je n'aurais cru qu'un jour, je travaillerai sur les comètes et encore moins que je ferai une thèse... Et voilà, c'est déjà terminé et le moins que je puisse dire c'est que 3 ans ça passe très vite au final. Enfin 3 ans, quand on est en plein dedans, ça passe très lentement mais quand c'est terminé, avec du recul, ça s'est passé très vite. Mais ce fut une très belle expérience, durant laquelle j'ai beaucoup appris et beaucoup mûri. J'ai également connu des gens extraordinaires au sein du laboratoire (étant donné que j'étais dans la meilleure équipe de recherche du LISA) mais aussi durant les différentes formations que j'ai faites.

Pour ces 3 belles années de thèse qui se sont bien déroulées, je remercie tout d'abord Patrice Coll, directeur du LISA ainsi que Yves Bénilan, responsable du groupe GPCOS de m'avoir acceptée dans le groupe afin que je puisse effectuer mon doctorat. Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude à François Raulin qui a su me guider et m'orienter depuis la licence jusqu'à aujourd'hui.

Je tiens à remercier toute ma famille et mon mari. Ils ont toujours été là pour m'épauler dans les périodes difficiles et ils m'ont toujours très bien conseillée pour mener à bien mes projets.

Un grand merci à Nicolas Fray pour m'avoir supportée pendant ces trois ans. Toujours disponible, ses précieux conseils, son aide au quotidien m'ont permis de toujours bien avancer dans tout ce que j'entreprenais. Je n'ai jamais connu quelqu'un d'aussi passionné par la science (plutôt par la physique que par la chimie), d'aussi professionnel et perfectionniste que Nico. Je te remercie aussi d'avoir rigolé à mes blagues et de m'avoir ramené du comté à chaque fois que tu revenais de vacances (c'était très bon !).

Je remercie également Yves pour ses conseils et sa bonne humeur contagieuse du matin. Je n'oublie pas non plus Hervé Cottin pour ces petites anecdotes quotidiennes qui remontent le moral. Et Marie Claire Gazeau, une femme extraordinaire (la seule permanente de l'équipe d'ailleurs), qui vient souvent nous rendre visite dans le bureau 314 des doctorants (ancien numéro). Je ne te remercierai jamais assez de m'avoir aidé à pouvoir faire les formations que je voulais faire.

Je remercie également tous les membres de mon jury de thèse : mes rapporteurs Isabelle Couturier et Eric Quirico d'avoir lu mon travail, d'avoir fait un très long trajet jusque dans la salle de thèse à Créteil et de m'avoir donné de très bons conseils ; Nathalie Carrasco d'avoir accepté d'être mon examinatrice et de l'intérêt qu'elle a porté à mon travail. Je remercie

particulièrement le président du jury Jean Claude Guillemin qui a accepté ce rôle malgré son emploi du temps chargé.

Merci aussi à Miss coccinelle Anaïs pour sa grande gentillesse et sa générosité. Sans elle, le bureau des doctorants ne serait pas aussi moderne, fleuri et stylé. Anaïs et ses courses à pieds, ses marchés tous les samedi matins et ses petites histoires personnelles est un phénomène! Il y a aussi Tristan, un martien ! C'est une personne toujours joyeuse, carnivore (Subway) et qui a un cœur énorme... Je te remercie également pour ton soutien quotidien. Je n'oublie pas Diana, de nature très drôle, de m'avoir écoutée et de m'avoir conseillée. Grâce à toi, à l'heure du déjeuner, tout le monde était de bonne humeur. Il y a également, Jean Michel, une personnalité très simple, toujours souriante et accessible, toujours prêt à aider son prochain. Je n'oublie pas Raiponce (Laura) et ses cheveux magiques et Clément pour sa gentillesse. Je remercie également l'hyperactive Vassilissa, de m'avoir aidé dans mes travaux de thèses. Merci aussi à Coralie, Kafila et Manuela d'avoir toujours été disponible pour répondre à toutes mes questions. Je n'oublie pas non plus Alexandra, Muriel, Fabien et Naïm pour leur aide précieuse.

Je n'oublie pas tous les stagiaires qui se sont succédés dans le bureau 314 avec lesquels j'ai passé de très bons moments et partagé des fous rires notamment avec Aïsha, Aurélien, Alain, Maxence, Adel.

Encore merci à tout le groupe GPCOS pour l'accueil et tous les bons moments que j'ai vécu.

Préambule

Les comètes présentent des grands intérêts exobiologiques et planétologiques car elles sont considérées comme des témoins des conditions physico-chimiques de la formation de notre système solaire. En effet, grâce à leur petite taille et leurs réservoirs qui sont éloignés du Soleil, elles n'ont pas ou très peu évolué depuis leur formation. Des informations sur leur nature ont été obtenues par les observations depuis la Terre, les missions in-situ, les échantillons d'origine extraterrestre collectés sur Terre et les simulations en laboratoire. La nature chimique des gaz ainsi que la composition minérale des grains présents dans les environnements cométaires sont relativement bien connues. Néanmoins, la nature physico-chimique des composés organiques présents dans les grains cométaires demeure largement méconnue alors même que la connaissance de la nature des composés macromoléculaires cométaires constitue un enjeu majeur. En effet, celle-ci permettrait de mieux comprendre la formation des comètes et les apports en matière organique sur la Terre primitive. Afin de mieux connaître cette matière organique, faire des simulations en laboratoire est essentiel. C'est dans ce contexte que s'inscrit ma thèse.

Dans le milieu interstellaire, des nombreuses espèces chimiques simples ont été détectées en phase solide. Ces molécules simples sont soumises à différents processus énergétiques : photolyse par des photons ultraviolets, irradiation par les rayons cosmiques et des cycles de chauffage. Ces processus peuvent induire une chimie et augmenter la complexité moléculaire de la phase solide. Il est probable, qu'au moins une partie, des composés macromoléculaires organiques contenus dans les comètes proviennent de la chimie se déroulant en phase solide. Afin d'étudier la fraction organique contenue dans les comètes, l'objectif de cette thèse est de réaliser des expérimentations en laboratoire reproduisant le plus fidèlement possible les grandes étapes de la formation des molécules organiques en phase solide à partir des molécules détectées en phase solide dans le milieu interstellaire. Afin de reproduire au mieux cette synthèse organique en phase solide, il est nécessaire de contrôler au mieux tous les processus conduisant à la formation de celle-ci.

1 Chapitre 1 Du milieu interstellaire à la formation du système solaire

Le but de ma thèse est de simuler en laboratoire la synthèse de la matière organique contenue dans les noyaux cométaires à partir des glaces observées dans le milieu interstellaire, afin de tenter de préciser la nature chimique des composés cométaires de haut poids moléculaire. Dans ce premier chapitre, je présenterai notre connaissance du milieu interstellaire et des comètes.

1.1 Le milieu interstellaire

1.1.1 Les environnements du milieu interstellaire

Le milieu interstellaire représente la matière répartie sur de grandes distances entre les étoiles (Figure 1.1). Il ne contribue qu'à 5% de la masse de la galaxie (Monier 2006). Ce milieu est composé de gaz et de poussières apparaissant sous forme de nuages. Les différents environnements du milieu interstellaire peuvent être classés en deux grandes catégories : les milieux chauds diffus et les milieux froids denses. Les nuages diffus ont des densités de l'ordre de 1 atome.cm^{-3} ou inférieure alors que les nuages denses, qui apparaissent sombres, ont une densité pouvant atteindre jusqu'à $10^5 \text{ atomes.cm}^{-3}$ (Wooden *et al.* 2004). Ces deux milieux sont illustrés sur la photographie de la figure 1.1.

Le milieu interstellaire est composé de 70% d'hydrogène, 28% d'hélium et 2% d'éléments lourds (C, N, O, Mg, Si, S et Fe) en masse (Frisch & Slavin 2003). Les abondances élémentaires, par rapport aux atomes d'hydrogène, de l'oxygène, du carbone et de l'azote sont respectivement de 5×10^{-4} , 3×10^{-4} et 1×10^{-4} (van Dishoeck *et al.* 2013). La composante gazeuse correspond essentiellement à différents états de l'hydrogène (tableau 1.1):

- Des atomes ionisés (H II) dans les nuages diffus et très chauds.
- Des atomes d'hydrogènes neutres (H I) dans les milieux diffus plus froids dans les régions de photodissociation (PDR).
- Du gaz moléculaire, essentiellement du H_2 dans les nuages denses froids.

La phase gazeuse des nuages moléculaires denses est donc principalement composée d'hydrogène moléculaire et la molécule la plus abondante après H_2 est le monoxyde de carbone avec une abondance relative à H_2 de l'ordre de 10^{-4} (Herbst & van Dishoeck 2009). A l'abri des rayonnements des étoiles environnantes, le cœur des nuages moléculaires denses présente une complexité moléculaire. En effet, aux très basses températures de l'ordre de quelques dizaines de Kelvin qui y règnent, les éléments chimiques peuvent se combiner pour

former des molécules de tailles variées. Ces nuages ont des durées de vie typique de 10^5 à 10^7 ans (Wooden et al. 2004).

Les poussières du milieu interstellaire ne représentent qu'environ 1% de la masse totale (Monier, 2006 et van Dishoeck et al. 2013). Leur taille varie entre $0.001\mu\text{m}$ et $0.1\mu\text{m}$ (van Dishoeck et al. 2013). Les premières observations dans le moyen infrarouge ont fait apparaître deux bandes caractéristiques : une à $9.7\mu\text{m}$ et une autre à $18\mu\text{m}$ attribuées aux silicates et plus précisément, à la liaison Si-O et O-Si-O respectivement (Dartois 2005). Les poussières sont donc composées de silicates et sont recyclées durant les différentes générations d'étoiles.

Les différentes composantes du milieu interstellaire sont animées par des mouvements à grandes échelles qui peuvent provoquer des collisions entre les nuages moléculaires. Les nuages sont exposés entre autres aux vents stellaires issus des étoiles massives et aux flux de particules issus des explosions de supernovæ. De manière globale, le milieu interstellaire est un milieu dynamique et n'est pas à l'équilibre thermodynamique.

Etat de l'hydrogène	Environnement	Densité (cm^{-3})	Température (K)
Ionisé	Milieu ionisé	De 0.003 à 10	De 10^4 à 10^6
Atomique	Milieu diffus	$10 - 10^5$	De 100 à 10^4
Moléculaire	Nuage dense	$10^3 - 10^5$	0 - 50

Tableau 1.1 : Différentes caractéristiques de certaines composantes gazeuses du milieu interstellaire, adapté de Wooden et al. (2004).



Figure 1.1 : Photographie illustrant différentes composantes du milieu interstellaire : le nuage diffus constitue la partie rosée de l'image et le nuage moléculaire dense correspond à la partie plus sombre. Cette nébuleuse appelée « tête de cheval » est située à 1400 années lumières.

1.1.2 Les molécules détectées dans le MIS

Les observations depuis le sol ainsi que les télescopes spatiaux comme IRAS (Infrared Astronomical Satellite), ISO (Infrared Space Orbiter), Spitzer et Herschel ont mis en évidence l'existence de nombreuses molécules dans le milieu interstellaire. Le milieu interstellaire abrite une chimie complexe et variée.

A ce jour (2014), plus de 180 molécules ont été détectées par spectroscopie dans les milieux interstellaires et circumstellaires, en phase solide et/ou en phase gazeuse. La liste des molécules détectées en phase gazeuse est donnée dans le tableau 1.2. La majorité de ces molécules et notamment les plus complexes, a été observée en phase gazeuse. Néanmoins, des molécules simples comme H₂O, CO₂, NH₃, CH₃OH, CH₄, H₂CO, HCOOH, et CO ont aussi été détectées en phase solide (Gibb *et al.* 2000, Gibb *et al.* 2004, Dartois *et al.* 2005, Boogert *et al.* 2008, Oberg *et al.* 2011) comme le montre les spectres infrarouges de la figure 1.2 enregistrés par le télescope spatial ISO. L'eau interstellaire sous forme gazeuse a été détectée en 1969 par l'équipe de Charles Townes (Van Dishoeck *et al.* 2013). L'eau solide a été détectée en 1973 dans un environnement protostellaire (Gillett & Forrest 1973).

2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13+
H ₂	C ₃	c-C ₃ H	C ₅	C ₅ H	C ₆ H	CH ₃ C ₃ N	CH ₃ C ₄ H	CH ₃ C ₅ N?	HC ₉ N	C ₆ H ₆	HC ₁₁ N
AlF	C ₂ H	I-C ₃ H	C ₄ H	I-H ₂ C ₄	CH ₂ CHCN	HCOOCH ₃	CH ₃ CH ₂ CN	(CH ₃) ₂ CO			PAHs
AlCl	C ₂ O	C ₃ N	C ₄ Si	C ₂ H ₄	CH ₃ C ₂ H	CH ₃ COOH	(CH ₃) ₂ O	NH ₂ CH ₂ C OOH ?			C ₆₀ ⁺
C ₂	C ₂ S	C ₃ O	I-C ₃ H ₂	CH ₃ CN	HC ₅ N	C ₇ H	CH ₃ CH ₂ OH				
CH	CH ₂	C ₃ S	c-C ₃ H ₂	CH ₃ NC	NH ₂ CH ₃	H ₂ C ₆	HC ₇ N				
CH ⁺	HCN	C ₂ H ₂	CH ₂ CN	CH ₃ OH	HCOCH ₃	CH ₂ OHCH O	C ₈ H				
CN	HCO	CH ₂ D ⁺ ?	CH ₄	CH ₃ SH	c-C ₂ H ₄ O						
CO	HCO ⁺	HCCN	HC ₃ N	HC ₃ NH ⁺	CH ₂ CHOH						
CO ⁺	HCS ⁺	HCNH ⁺	HC ₂ NC	HC ₂ CHO							
CP	HOC ⁺	HNCO	HCOOH	NH ₂ CHO							
CSi	H ₂ O	HNCs	H ₂ CHN	C ₅ N							
HCl	H ₂ S	HOOC ⁺	H ₂ C ₂ O								
KCl	HNC	H ₂ CO	H ₂ NCN								
NH	HNO	H ₂ CN	HNC ₃								
NO	MgCN	H ₂ CS	SiH ₄								
NS	MgNC	H ₃ O ⁺	H ₂ COH ⁺								
NaCl	N ₂ H ⁺	NH ₃									
OH	N ₂ O	SiC ₃									
PN	NaCN										
SO	OCS										
SO ⁺	SO ₂										
SiN	c-SiC ₂										
SiO	CO ₂										
SiS	NH ₂										
CS	H ₃ ⁺										
HF	SiCN										
SH	AlNC										
FeO											

Tableau 1.2 : Liste de la majeure partie des 180 molécules détectées en phase gazeuse dans les milieux interstellaires et circumstellaires à la date de Novembre 2014. La totalité de la liste est disponible sur <http://www.astro.uni-koeln.de/cdms/molecules>.

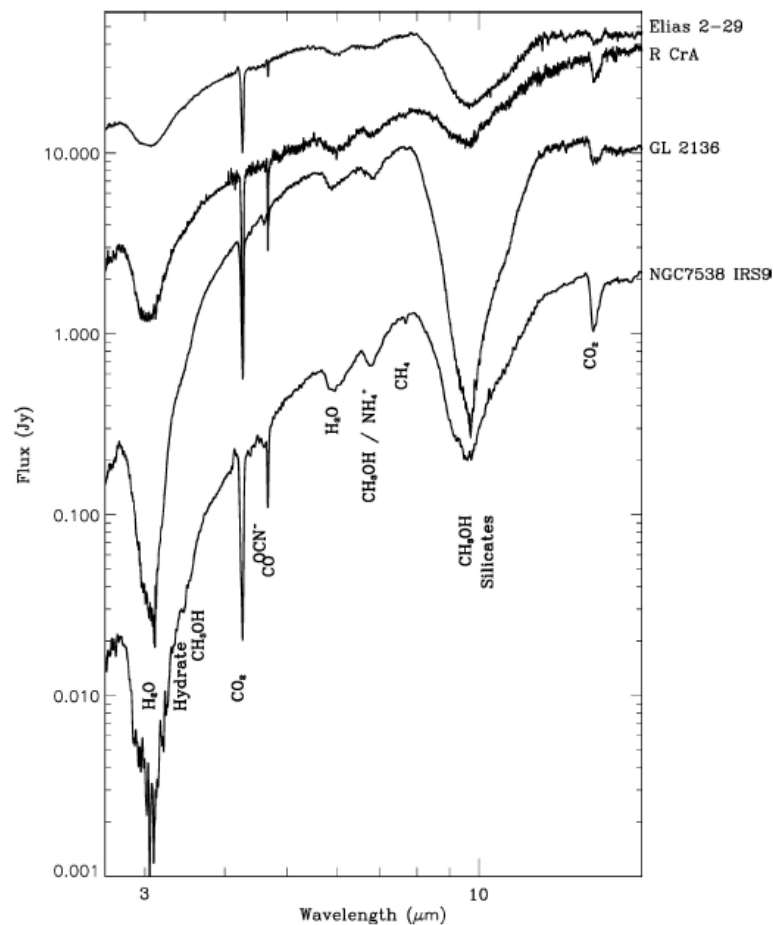


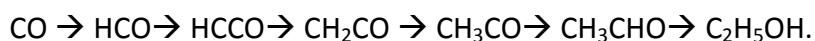
Figure 1.2 : Spectres infrarouges enregistrés par le télescope ISO autour de quelques étoiles naissantes. Ces spectres mettent en évidence l'existence H_2O , CO_2 , NH_3 , CH_3OH , CH_4 , OCN^- (entre autres) en phase solide. Cette figure est tirée de Dartois et al. (2005).

La diversité et la complexité des molécules détectées montrent que la chimie en phase gazeuse est présente dans les différentes composantes du milieu interstellaire. Rappelons que dans les nuages moléculaires denses, la température est très basse et peut atteindre 10K. La densité moléculaire reste faible, donc les probabilités de collisions des molécules sont extrêmement faibles en phase gazeuse. Cependant, la détection de certaines molécules prouve que de la chimie complexe se fait bien dans ces environnements. En effet, même à basse température, une faible énergie thermique persiste et une chimie peut avoir lieu pour des réactions n'ayant pas ou de très faibles barrières énergétiques. Donc malgré la faible densité et la faible température, les échelles temporelles très longues permettent des réactions complexes en phases gazeuses. Les différentes sources d'énergies présentées dans la partie 1.1.3.2 participent également à la complexité chimique de la phase gazeuse.

1.1.3 Chimie à la surface des grains glacés dans le milieu interstellaire

1.1.3.1 Chimie à la surface des grains

Dans le milieu interstellaire, les poussières sont intimement liées à la phase gazeuse. En effet, dans les nuages moléculaires denses, atomes et molécules de la phase gazeuse peuvent être adsorbés sur la surface des poussières car leur température de surface est faible (10-20K). Les molécules gazeuses vont condenser et former un manteau de glace à la surface des poussières (Tielens *et al.* 1983). L'accrétion se fait soit par physisorption via les forces de Van Der Waals, soit par chimisorption à partir des forces de valence. L'hydrogénation est la principale réaction chimique sur les grains. Elle consiste en une addition d'hydrogène sur d'autres atomes (O, C, N...) ou des molécules. Ces réactions sont majoritaires car l'hydrogène atomique, très abondant, est très mobile sur le grain. De plus ces réactions ont de faibles barrières d'activation. L'eau, qui est l'espèce dominante des glaces, est produite par une succession d'hydrogénation des atomes d'oxygène qui sont adsorbés à la surface des grains selon la chaîne de réactions : $O \rightarrow OH \rightarrow H_2O$ (Tielens & Hagen 1982). De la même façon, l'ammoniac et le méthane peuvent être formés par les chaînes de réactions suivantes : $N \rightarrow NH \rightarrow NH_2 \rightarrow NH_3$, $C \rightarrow CH \rightarrow CH_2 \rightarrow CH_3 \rightarrow CH_4$. Quand CO est produit en phase gazeuse, et est accrété sur les grains, il est alors susceptible d'être hydrogéné pour former du formaldéhyde (H_2CO), lui-même hydrogéné pour former du méthanol (CH_3OH) selon : $CO \rightarrow HCO \rightarrow H_2CO \rightarrow H_2COH \rightarrow CH_3OH$ (Charnley *et al.* 1997). Il a été également suggéré que des atomes plus lourds comme le carbone pourraient être réactifs même si leur diffusion est plus lente que celle de l'hydrogène. Par exemple, par addition de C et H, l'acétaldéhyde (CH_3CHO) et l'éthanol (C_2H_5OH) peuvent être produits selon :



Un modèle de ces grains glacés interstellaires est présenté sur la figure 1.3 montrant que ces derniers sont composés d'un noyau en silicate et recouvert de glace de composés volatils.

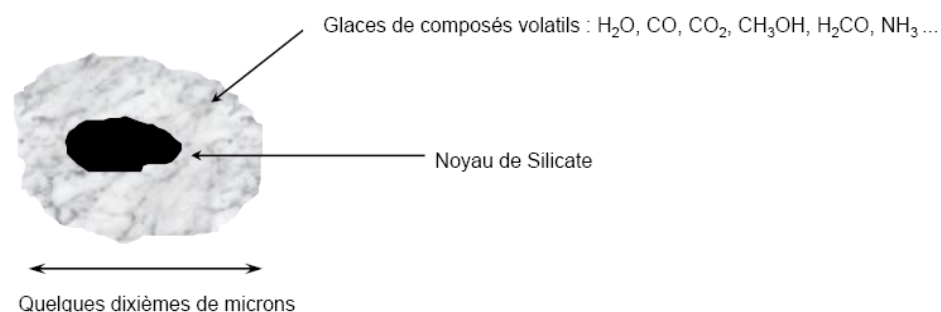


Figure 1.3 : Modèle d'un grain glacé présent dans les milieux interstellaires d'après Greenberg (1982).

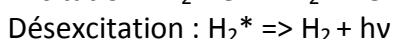
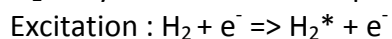
Quand la température du grain glacé augmente, les molécules de glaces les plus volatiles piégées comme CO peuvent désorber et/ou sublimer, retournant ainsi à la phase gazeuse. La photodésorption, qui se produit après absorption d'un photon, est aussi un mécanisme qui permet aux molécules piégées dans les manteaux glacés de s'échapper dans la phase gazeuse.

1.1.3.2 Sources d'énergies et chimie à la surface des grains glacés

La couche de glace extérieure ainsi formée subit des transformations chimiques. Les grains de poussières jouent alors un rôle de catalyseur dans les réactions chimiques. En effet, le manteau glacé des particules de poussières est soumis à différentes sources d'énergies (figure 1.4) :

- Des cycles thermiques sur de très longues échelles temporelles : froids entre les régions proches du centre des nuages moléculaires denses, et chauds dans les régions diffuses.
- Les rayons cosmiques qui sont des particules chargés ; 89% de ces derniers sont des protons, 9% sont des particules α et 1% sont des électrons. Ce sont des entités très énergétiques possédant un très large spectre en énergie allant de 10^6 à 10^{20} eV. Ces rayons cosmiques peuvent venir des supernovæ ou encore des régions autour des trous noirs. Dans le milieu interstellaire, ils pénètrent dans les nuages moléculaires denses et peuvent induire une chimie. En effet, dans les grains, les ions formés peuvent rapidement réagir avec les molécules neutres.
- Des photons UV provenant des étoiles les plus proches dans les régions diffuses. Ils participent à la destruction des liaisons chimiques des molécules, à l'ionisation ainsi qu'à la désorption du manteau glacé.

Dans les nuages moléculaires denses, les rayons cosmiques induisent, en interagissant avec l'hydrogène, un flux secondaire de photons VUV. En effet, l'ionisation de H et H₂ puis les collisions avec des électrons produisent des espèces dans des états excités. Ces dernières se désexcitent ensuite en émettant des photons. Un spectre théorique du rayonnement dans le domaine VUV (Vaccum UltraViolet ou UltraViolet du Vide) présent dans les nuages moléculaires denses a été proposé par Gredel *et al.* (1987) et est représenté sur la figure 1.5. Les trois réactions suivantes sont la base du calcul de ce dernier:



Le spectre de la figure 5 présente deux maxima principaux dont la probabilité est très élevée : un premier à 121.6 nm dû à la transition Lyman α ($n=2 \rightarrow 1$) de l'hydrogène atomique et un second à 160.9 nm dû à l'émission de l'hydrogène moléculaire. L'irradiance générée par l'interaction entre les rayons cosmiques et les atomes d'hydrogène est de l'ordre de 10^4 photons.cm⁻².s⁻¹ (van Dishoeck et al. 2013).

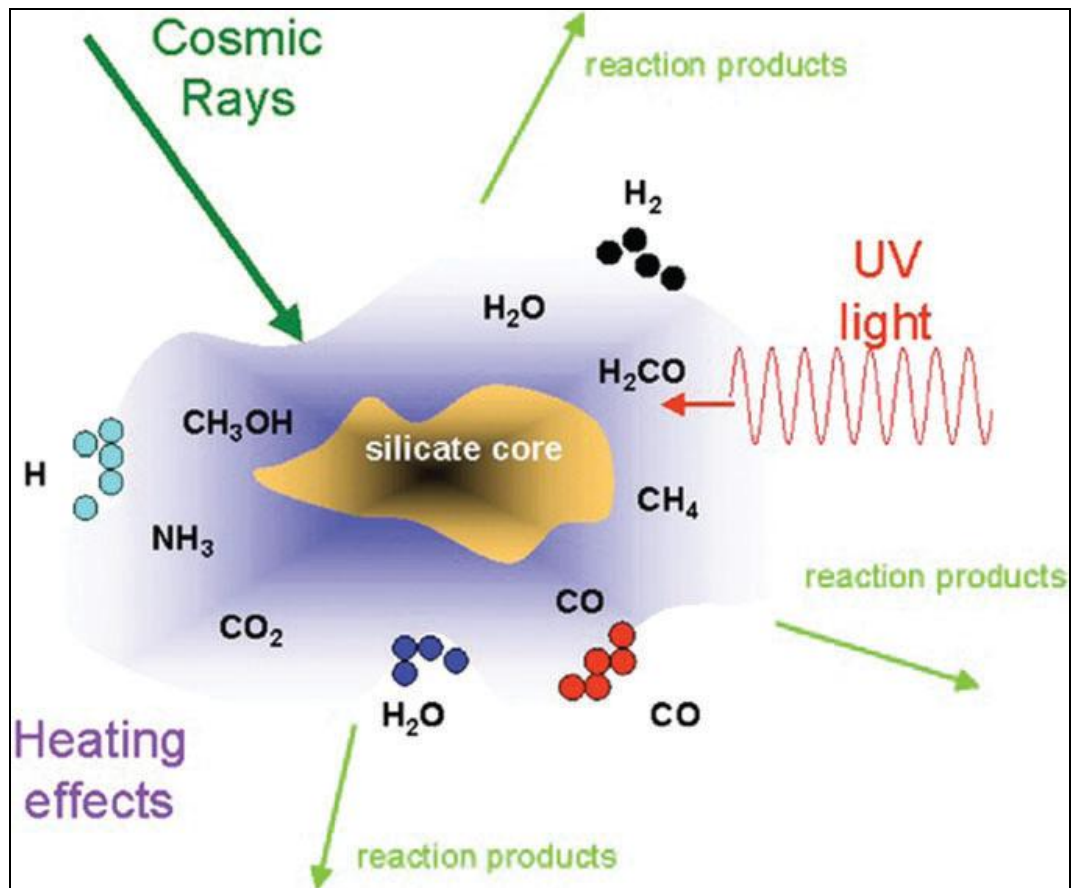


Figure 1.4 : Les différentes sources d'énergies jouant un rôle dans la chimie des glaces interstellaires. Cette figure est reprise de Herbst (2014).

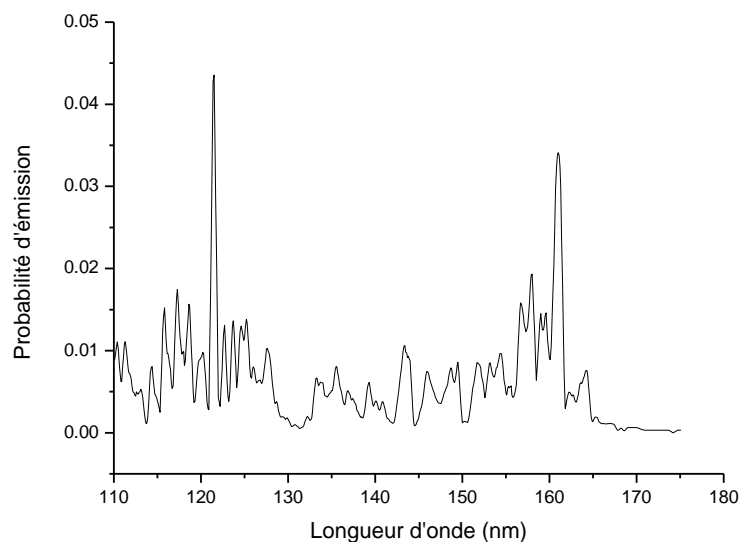


Figure 1.5 : Spectre d'émission théorique dans le domaine VUV présent dans les nuages moléculaires denses représentant la probabilité d'émission en fonction de la longueur d'onde. Cette figure a été adaptée à partir de celle publiée par Gredel *et al.* (1989).

Les grains glacés soumis à ces différentes sources d'énergie, sont alors un lieu de chimie interstellaire intense. En effet, les radicaux et les atomes produits sont très réactifs et vont interagir en changeant la composition des glaces. Des molécules plus complexes pourraient être synthétisées et être à l'origine des matières organiques réfractaires.

1.2 Du milieu interstellaire aux comètes

Il est désormais admis que le Soleil, les planètes et les petits corps du système solaire se sont formés il y a 4,56 milliards d'années lors de l'effondrement d'un nuage moléculaire. En effet, sous l'effet de son propre poids, une partie du nuage moléculaire s'effondre sur elle-même et conduit à la formation d'une nébuleuse solaire massive en son centre. L'effondrement s'accompagne d'un échauffement important. Quand la densité et la température de la nébuleuse atteignent un seuil critique, les réactions de fusion thermonucléaires de l'hydrogène commencent. Ces réactions s'accompagnent d'un dégagement d'énergie phénoménal. Notre Soleil naît alors et les régions externes du nuage moléculaire donneront naissance au disque protoplanétaire.

Cinq phases majeures sont donc à l'origine du système solaire. Elles sont rappelées dans la figure 1.6 :

- La première phase est la phase pré-stellaire. Elle correspond à l'accumulation de la matière au cœur de la nébuleuse, augmentant ainsi la densité du nuage moléculaire froid. Les atomes et molécules en phase gazeuse viennent condenser alors sur les surfaces froides des grains interstellaires formant un manteau glacé. Cela engendre l'hydrogénation des molécules et donne naissance à d'autres molécules simples comme H_2O , H_2CO , CH_3OH , voire des molécules plus complexes.
- La deuxième phase est la phase protostellaire. Dû à la gravitation, le nuage s'effondre sur lui-même. A ce stade, l'étoile est en « formation ». Cette phase dure environ 10^5 ans. Lorsque l'étoile est entièrement formée, son enveloppe disparaît, éjectée par les jets qui emportent l'énergie cinétique excédentaire. C'est la phase appelée T.Tauri pour les étoiles de types solaires. L'augmentation de température accélère la réactivité au sein des manteaux de glaces des grains mais provoque aussi leur sublimation. Les molécules en phase gazeuse peuvent aussi évoluer vers la formation de molécules plus complexes.
- La troisième phase (qui accompagne la deuxième) correspond à la formation du disque protoplanétaire qui entoure l'étoile. En effet, la force centrifuge contribue à la formation du disque protoplanétaire qui est en rotation et qui contient une grande quantité de poussières.
- La quatrième phase est la formation des planétoïdes. Les grains submicroniques s'agrègent pour former des corps de plus en plus gros, appelés les planétésimaux. La croissance des grains centimétriques aux planétésimaux kilométriques est encore mal connue. Néanmoins, près de l'étoile, comme la température est élevée, il y a

formation de planétésimaux rocheux, suite à l'accrétion de grains dépourvus de leur couche glacée qui s'est évaporée. Ces derniers pourraient être analogues aux astéroïdes. Au contraire, vers l'extérieur de la nébuleuse, la température étant plus basse, les poussières et les glaces ont formé des planétésimaux glacés pouvant être semblables aux comètes.

- La cinquième et la dernière phase constitue la formation des planètes par collision des planétésimaux. En effet, au fur et à mesure des collisions, leur champ gravitationnel n'est plus négligeable. Ils vont soit percuter des corps plus gros ou soit être éjectés dans le système solaire externe. Ces derniers viendront alimenter le nuage d'Oort ou bien sortir du système solaire. Les planétésimaux ayant des orbites stables resteront dans le système solaire interne et vont constituer les astéroïdes de la ceinture de Kuiper. Les planétésimaux rocheux interviennent pour la formation des planètes telluriques et ceux qui sont rocheux et glacés participent à la formation des planètes géantes. Mais les détails du scénario restent peu clairs.

Le système solaire s'est donc formé à partir de la matière interstellaire.

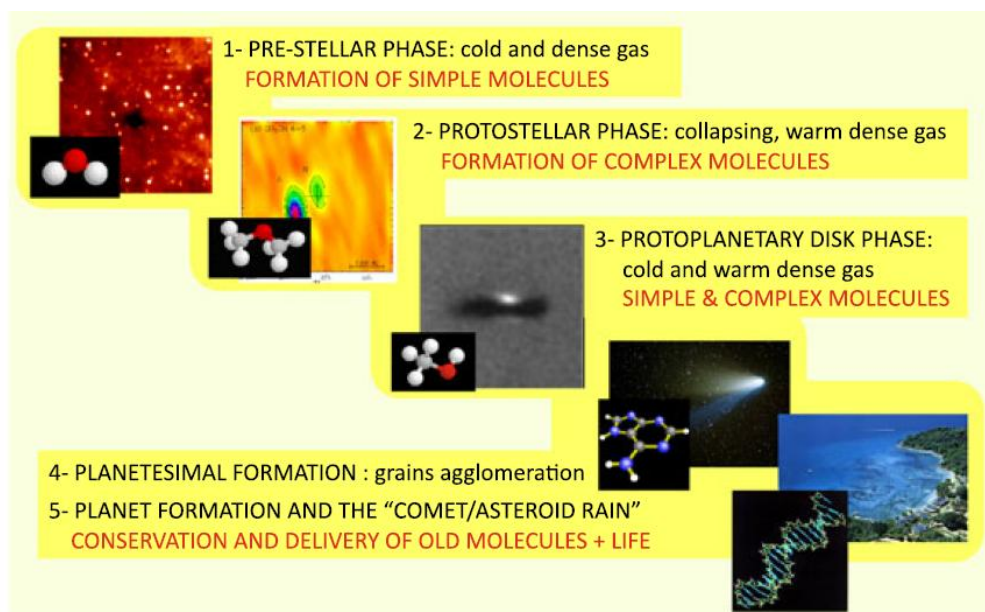


Figure 1.6 : Les grandes étapes de la formation du système solaire. Cette image adaptée de Caselli & Ceccarelli (2012).

1.3 Les comètes

1.3.1 Comètes : Eléments historiques

Depuis très longtemps, les comètes ont toujours fasciné les hommes. Pour Aristote, les comètes avaient une origine atmosphérique. Pendant tout le moyen âge, l'observation

d'une comète dans le ciel était systématiquement associée à l'annonce de mauvais présages. Il a fallu attendre le XV^{ème} siècle pour que les superstitions liées aux apparitions de comètes soient démenties. En effet, les travaux de Johannes Kepler (1570-1630) qui énonce les lois régissant les trajectoires des planètes en orbite autour du soleil et d'Edmond Halley (1656-1742) qui découvre que certaines comètes évoluent sur des trajectoires très elliptiques en orbite autour du soleil pour que les comètes soient reconnues comme des corps faisant partie du Système Solaire. En effet, Edmond Halley, en se basant sur de multiples observations passées et les travaux de Newton, fut le premier à énoncer la théorie selon laquelle les comètes se rapprochent périodiquement du Soleil et de la Terre. Il prédit la période de la comète de Halley (76 ans) qui portera son nom. Sa théorie a été vérifiée à plusieurs reprises. Ce fut une étape importante de l'histoire de la physique cométaire. A partir de ce moment, les scientifiques s'intéressèrent davantage aux comètes qui sont alors considérées comme des astres à part entière.

En 1950, la physique cométaire connaît une autre étape décisive grâce à l'astronome américain F. L. Whipple (1909-2004). En effet, il formule un modèle sur la nature des comètes et les décrit comme étant constituées d'un noyau solide composé de glace d'eau et de particules solides. Quand elle s'approche du Soleil, le noyau chauffe et la glace se sublime entraînant alors la poussière.

1.3.2 Comètes : définitions

Les comètes sont des petits corps célestes de quelques kilomètres composées essentiellement de glace d'eau et de poussières. Elles se sont formées dans des milieux froids de la nébuleuse solaire qui a conduit à la formation de notre système solaire. Le disque épars et la ceinture de Kuiper qui se trouve au-delà de l'orbite de Neptune constitue un grand réservoir de comètes (Morbidelli 2008). Le nuage d'Oort situé de 20 000 à 150 000 UA en contiendrait 10^{12} . Un autre réservoir plus proche du soleil, dans la ceinture principale d'astéroïde a été suspecté par Hsieh (2009). Les orbites cométaires suivent les lois de Kepler et ces dernières ont des périodes très différentes les unes des autres. Certaines comètes peuvent être éjectées hors de leur réservoir sous l'effet de perturbations liées aux étoiles proches. Une perturbation gravitationnelle due aux planètes ou une collision peuvent également éjecter une comète de son réservoir ou la placer sur une orbite elliptique qui la conduit proche du Soleil.

Loin du Soleil, les noyaux cométaires sont inactifs, et proche du Soleil, ils deviennent actifs. En effet, leur température de surface augmente entraînant la sublimation des glaces et l'éjection de gaz et de poussières (Figure 1.7). Comme les poussières diffusent la lumière du soleil, le rayonnement est observable depuis la Terre. La coma qui s'étend au fur et à mesure que la comète se rapproche du soleil est elle aussi visible comme le montre la figure 1.7. Lors d'une activité intense, les comètes présentent deux queues :

- Une large et incurvée appelée la queue de poussière qui diffuse la lumière solaire ;

- Une étroite et rectiligne appelée la queue d'ions. Elle est formée de gaz ionisé et excité qui peut émettre des photons dans le domaine visible par fluorescence.



Figure 1.7: Structure générale d'une comète active. L'image présente l'activité de la comète Hale-Bopp (1997).

1.3.3 Pourquoi étudier les comètes ?

Les comètes présentent des grands intérêts exobiologiques et planétologiques. L'histoire de notre système solaire et l'origine de la vie sur notre planète sont des sujets au centre des préoccupations des scientifiques et du grand public depuis plusieurs décennies.

Une des hypothèses concernant l'origine de la vie sur Terre est que les comètes auraient pu apporter une partie de l'eau et de grandes quantités de matières organiques sur la Terre primitive (Oro 1961). Cet apport en matière organique aurait pu contribuer d'une manière ou d'une autre à l'émergence de la vie sur Terre. Beaucoup d'informations sur l'origine de la matière cométaire et sur l'importance de l'apport cométaire à la Terre sont contenues dans les abondances isotopiques qui sont les témoins des conditions de formation des molécules. Les rapports D/H déterminés en phase gazeuse pour H_2O dans certaines comètes sont représentés sur la figure 1.8. Sont aussi indiqués sur la figure celui des chondrites et des planètes géantes. Les mesures du rapport D/H faites sur Halley (Balsiger *et al.* 1995; Eberhardt *et al.* 1995), Hyakutake (Bockelee-Morvan *et al.* 1998) et Hale-Bopp (Meier *et al.* 1998) ont révélé un rapport D/H deux fois plus élevé que sur Terre : de 3×10^{-4} environ pour les comètes, comparé à 1.5×10^{-4} sur Terre (Lecuyer *et al.* 1998). De plus, récemment, l'instrument Rosina de la mission Rosetta a déterminé une valeur du rapport D/H de la comète 67P encore plus élevée : de 5.3×10^{-4} (Altwegg *et al.* 2015). Un

enrichissement en deutérium dans l'eau cométaire par rapport à l'eau terrestre est donc mis en évidence (Figure 1.8). On peut donc conclure que les masses d'eau sur terre ne proviendraient pas exclusivement des comètes. Il n'en reste pas moins mais qu'une faible partie pourrait toutefois avoir une origine cométaire.

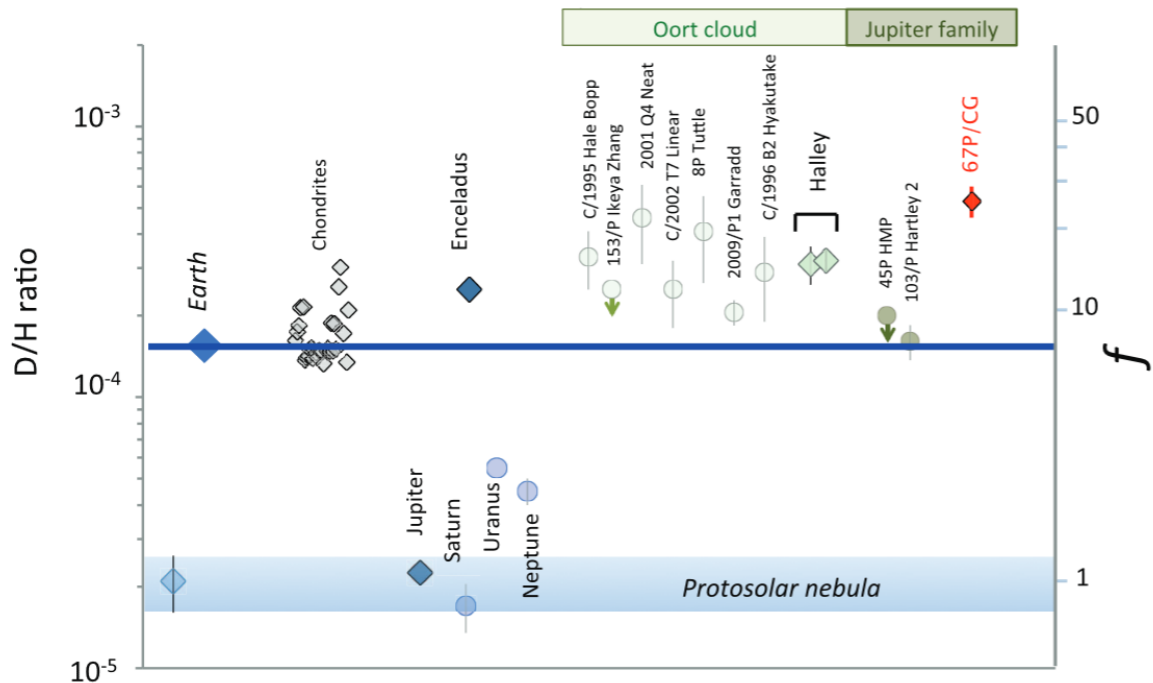


Figure 1.8 : Rapports isotopiques D/H dans les différents corps du système solaire. Cette figure a été mise à jour par Altwegg *et al.* (2015) qui ont rajouté la mesure de D/H pour la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko.

On peut penser que grâce à leurs petites tailles, les comètes n'ont probablement pas subi de processus de différenciation. De plus, comme leurs réservoirs (ceinture de Kuiper, nuage d'Oort) se situent dans les régions les plus froides et les plus reculées du système solaire, elles n'ont pas, ou très peu évolué depuis leur formation. Elles sont donc considérées comme des témoins des conditions physico-chimiques qui ont régnées lors de la formation du système solaire. Elles sont les archives du ciel. Les comètes actuelles seraient ainsi d'anciens planétésimaux glacés. L'étude des comètes peut donc nous apporter des précieuses informations sur l'origine du Système Solaire dans son ensemble.

1.3.4 Comment étudier les comètes ?

Les comètes sont des objets d'études très convoités. Des informations sur leur nature sont données par :

- Les observations depuis la Terre,
- Les missions in-situ,

- Les échantillons d'origine extraterrestre disponibles sur la Terre,
- Les simulations en laboratoire sur des glaces analogues à celles présentes dans le milieu interstellaire ou dans les comètes.

Ces différents moyens d'études et les résultats associés à ces derniers sont détaillés dans les parties suivantes.

1.3.5 Description de quelques missions in-situ

En plus des observations par télédétection, des missions in-situ ont été envoyées pour observer certaines comètes de plus près. C'est grâce à ces missions in-situ que les différentes caractéristiques de certains noyaux cométaires présentées dans la table 1.3 ont pu être déterminées. Plusieurs comètes ont déjà été visitées par des sondes, ou le sont actuellement. Parmi elles, on peut citer 81P/Wild 2, 103P/Hartley 2, 1P/Halley, 19P/Borelly et 9P/Tempel 1. La mission qui est d'actualité est la mission ROSETTA qui étudie la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko.

Il a fallu attendre la deuxième moitié du XX^{ème} siècle, avec les grandes avancées technologiques dans le domaine du spatial, pour envoyer une mission vers une comète. Le choix de la comète de Halley fut une évidence. En effet, c'est une comète périodique (76 ans) dont on connaît parfaitement la trajectoire. De plus, elle présente une activité intense. La date du 13 Mars 1986 au moment de son passage dans le plan de l'écliptique, fut choisie pour l'exploration spatiale. Cinq sondes spatiales (la sonde européenne Giotto, deux sondes soviétiques Véga 1-2, et deux japonnaises Suisei et Sagigake) explorent alors la comète de Halley de manière quasi simultanée entre le 6 et le 15 Mars 1986.

La mission Stardust commence en 1994. L'objectif de la mission était d'aller collecter des poussières cométaires in situ, avec un retour sur Terre des premiers échantillons cométaires. Pour collecter les grains de la façon la moins destructive possible, un aérogel de silice de très faible densité (0.05 g.cm^{-3}) a été choisi comme collecteur. En février 1999, la sonde a été lancée par la NASA vers la comète 81P/Wild2 et c'est en 2004 qu'elle traverse la queue de poussière de cette dernière. Elle réussit à piéger quelques particules qui ont été ramenées sur Terre en 2006.

La mission spatiale ROSETTA est une mission spatiale européenne, décidée par l'agence spatiale européenne en 1993 et lancée par Ariane 5 en 2004. Elle a pour but d'être mise en orbite autour de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko quand celle-ci est encore loin du Soleil et de suivre l'évolution de son activité pendant plus d'une année. C'est une mission très ambitieuse car c'est la première fois qu'une sonde se met en orbite autour d'une comète et qu'un atterrisseur Philae se pose sur la surface de son noyau.

Le voyage de la sonde vers la comète a duré plus de dix ans et a bénéficié de quatre assistance gravitationnelles (Terre, Mars, Terre, Terre) pour atteindre sa cible. En effet, sa

trajectoire a été modifiée dans le but d'économiser du carburant. Ce long voyage a été mis à profit par le survol de deux astéroïdes : Steins et Lutecia.

En hibernation depuis 2010, ROSETTA s'est réveillée le 20 janvier 2014 et s'est dirigée vers la comète cible déjà active. En juillet 2014, elle envoie à la Terre la première image résolue de la comète Churyumov-Gerasimenko et se met en orbite autour de celle-ci en Septembre 2014, d'abord à 30 km d'altitude puis à 20 km (Figure 1.9 et Figure 1.10).

La descente de Philae vers la comète a commencé le 12 Novembre 2014. Le choix du site d'atterrissage devait répondre à plusieurs exigences : il devait être plat, bénéficier d'un rayonnement suffisant pour que Philae puisse recharger ses batteries, devait proposer un horizon large et dégagé pour que la communication entre Rosetta et Philae puisse se faire correctement. Lors de son atterrissage sur la comète, après deux rebonds à la surface de la comète, les deux harpons qui devaient le maintenir au sol ne se sont pas déployés. Philae ne s'est donc pas ancré dans le sol. De plus, le module s'immobilise à l'ombre « d'un rocher » ou « d'une falaise », ce qui limite son énergie. Deux jours après son atterrissage, il achève sa séquence scientifique initiale, après avoir livrée une quantité importante de données.

Rosetta va poursuivre ses observations du noyau et de son environnement durant de longs mois en accompagnant le noyau jusqu'à son point le plus proche du Soleil pour suivre l'évolution de son activité. Mais déjà, l'ensemble des images fournies par cette mission a permis de réaliser un modèle du noyau en 3 dimensions, ainsi qu'une topographie détaillée de cette dernière. Combiné avec la mesure de la masse, de ses dimensions, et donc de son volume, la densité du noyau cométaire a pu être déterminée de manière directe. En effet, son volume total est de $21,4 \text{ km}^3$ environ et sa masse est de 10 milliards de tonnes ; ce qui donne une densité moyenne de 470 kg/m^3 . Cette faible densité montre que la comète est très poreuse.

L'interprétation des observations issues des autres instruments fournira beaucoup d'informations entre autres sur la composition chimique en volatiles et la matière organique réfractaire de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko. A l'heure actuelle, peu de données ont été publiées. Les principales publications sont celles contenues dans le numéro 347 de Science paru en janvier 2015 et quelques informations sont aussi disponibles sur le Blog de l'ESA dédié à la mission Rosetta (<http://blogs.esa.int/rosetta/>).

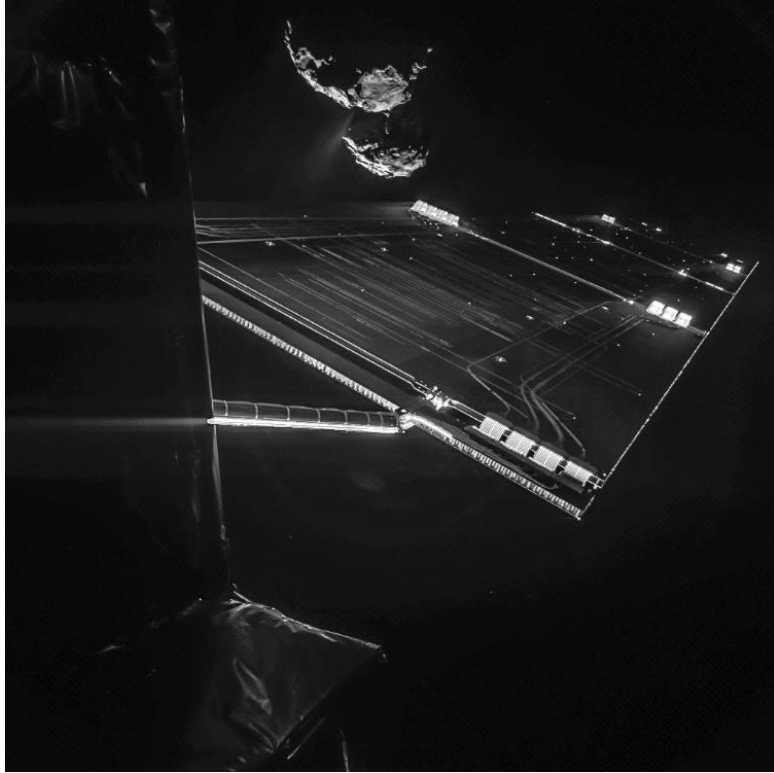


Figure 1.9: Selfie de ROSETTA, prise à 16 km du noyau cométaire 67P/Churyumov-Gerasimenko le 14 Octobre 2014.

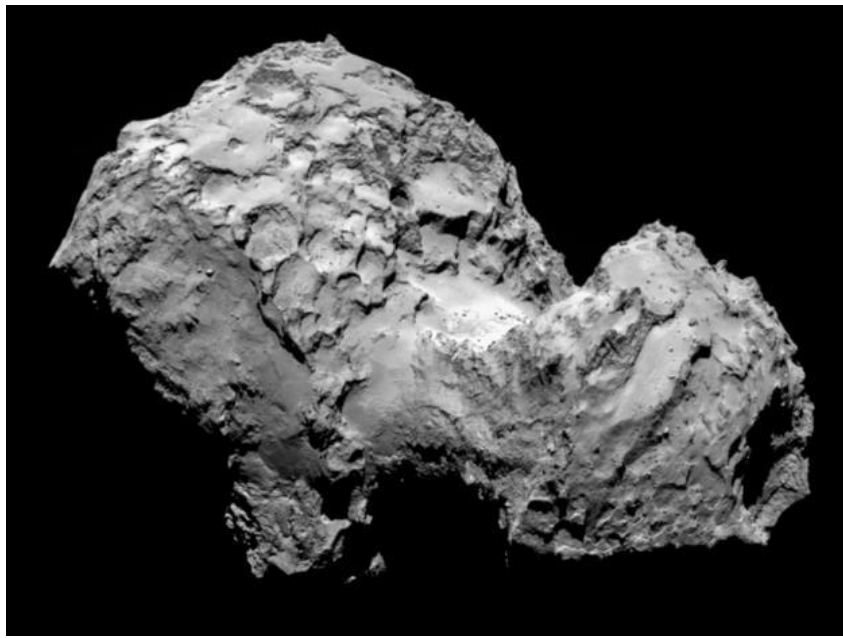


Figure 1.10: Noyau de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko prise le 3 Août 2014 par Rosetta à une distance de 285 km avec une résolution de 5.3 mètres par pixel.

1.3.6 Les noyaux cométaires

Les noyaux cométaires sont la fraction primordiale des comètes. Ils sont composés de glace d'eau mélangée avec des molécules plus ou moins volatiles comme le méthanol (CH_3OH), le monoxyde de carbone (CO) et le dioxyde de carbone (CO_2) ainsi que de poussières. Les noyaux cométaires sont difficiles à observer depuis la Terre car ce sont des objets sombres et de petites tailles. La table 1.3 résume les caractéristiques de différents noyaux cométaires étudiés lors de différentes missions in-situ jusqu'en 2010.

La mission Deep impact a permis de recueillir des spectres infrarouges de la surface de la comète 9P/Tempel 1 qui ont révélé la présence de H_2O solide à la surface du noyau cométaire par la présence des bandes à 1.5 et 2 μm (Sunshine *et al.* 2006) (Figure 1.11). Il n'y a pas d'autres indications directes de la composition du noyau cométaire mais la mission spatiale ROSETTA décrite dans la partie 1.3.4 apportera très prochainement des éléments de réponses. Greenberg (1998) a estimé les fractions massiques des composants de ces noyaux. Selon lui 26% du noyau cométaire est composé de silicates, 42% constitue un mélange de composés volatils, essentiellement de la glace d'eau, 9% sont des petites particules carbonées et 23% représenterait un matériau organique réfractaire.

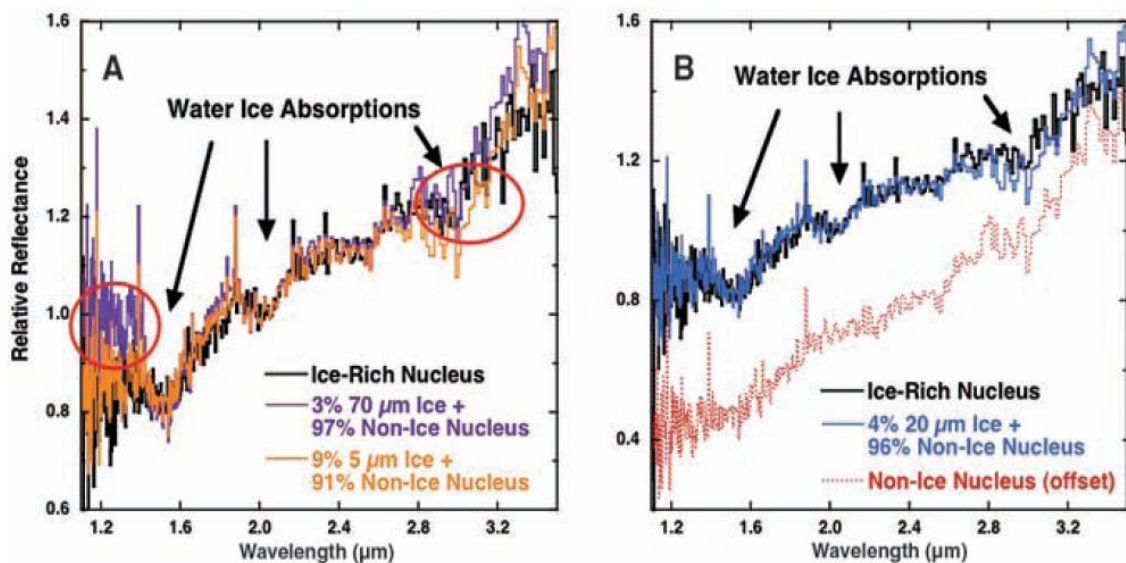


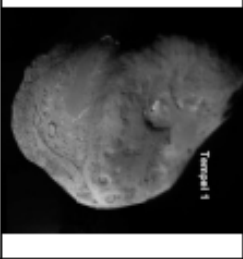




Figure 1.11: Spectres infrarouges de la surface de la comète 9P/Tempel 1 qui mettent en évidence des bandes d'absorption de H_2O solide. Cette figure est tirée de Sunshine *et al.* (2006).

Comète	1P/Halley	19P/Borely	9P/Tempel 1	81P/Wild 2	103P/Hartley 2
Mission	Vega 1&2 et Giotto	Deep space 1	Deep impact et Stardust next	Stardust	EPOXY
Date	06 et 09/03/1986 (Vega 1&2), et 14/03/1986 (Giotto)	22 /09/2001	04 /07/ 2005 et 14/02/ 2011	2/01/2004	4/11/2010
Distance à la comète lors du survol (km)	8890 et 8030 (Vega 1&2) 596 (Giotto)	2171	~500 (Deep impact) 200 (Stardust next)	234	694
Distance au soleil lors du survol (UA)	0.7923 et 0.8341 (Vega 1&2) 0.89 (Giotto)	1.36	1.5 (Deep impact) 1.55 (Stardust next)	1.86	1.064
Images					
Dimensions (km x km x km)	15,8 x 7,4x 7,4 ± 0,25 km (1)	8,0 x 3,2 x 3,2 ± 0,1 km (1)	7,5 x 6,0x 5,0 ± 0,1 km (1)	5,50 x 4,00 x 3,30 ± 0,05 km (1)	Rayon moyen : 0,58 ± 0,02 km (7)
Albédo géométrique	0,04 ^{+0,02} _{-0,01} (1)	0,072 (1)	0,056± 0,007 (1)	0,061 (1)	0,04 (7)
Densité (kg.m ⁻³)	260-600 (1)	<1000 (2)	450± 250 (3)	<600-800 (4)	220 (7)
Période de rotation	~50H (2)	25± 0,5 H (2)	40,7H (6)	estimée entre 12 -24H (4)	18,2 ± 0,03H (5)

Références : (1) : (Thomas, 2009), (2) : (Keller et al., 2004), (3) : (Davidsson et al., 2007), (4) : (Davidsson & Gutiérrez, 2006), (5) : (Harmon et al., 2011), (6) : (A'Hearn et al., 2005), (7) : (A'Hearn et al., 2011)

Crédits photos : 1P/Halley : MPAE, courtesy Dr H.U. Keller 19P/Borely : NASA 9P/Tempel 1 : NASA/JPL-Caltech/UMD 81P/Wild 2 : NASA/JPL-Caltech/UW/Cornell 103P/Hartley 2 : NASA/JPL-Caltech/UMD

Table 1.3: Caractéristiques de différents noyaux cométaires étudiés lors des missions in-situ. Cette table est tirée de la thèse de Lena Le Roy et basée sur Thomas (2009).

1.3.7 La coma

La composition typique de la coma est donnée par la figure 1.12. Les revues de Mumma & Charnley (2011) et Bockelee-Morvan (2011) informent sur toutes les molécules détectées depuis quelques décennies. La figure 1.12 nous montre l'abondance relative par rapport à l'eau des composés volatiles observés dans la coma de certaines comètes. Une vingtaine de molécules légères ont été détectées sans ambiguïté. Néanmoins la composition de la coma peut varier d'une comète à une autre. La mesure de ces molécules en phase gazeuse donne des indications sur la composition des glaces contenues dans les noyaux cométaires. Mais pour remonter à l'abondance dans les noyaux à partir des observations de la phase gazeuse, il faut tenir compte de la chimie de la coma, de la répartition spatiale des molécules et la sublimation des molécules. Ainsi, pour des molécules telles que CO, H₂CO et HNC, d'autres paramètres sont à considérer :

- CO a une grande volatilité. Ce qui induit une variation importante du rapport CO/H₂O avec la distance au Soleil.
- H₂CO a son origine à la fois dans le noyau et dans la coma.
- HNC pourrait être produit par des réactions chimiques dans la coma.

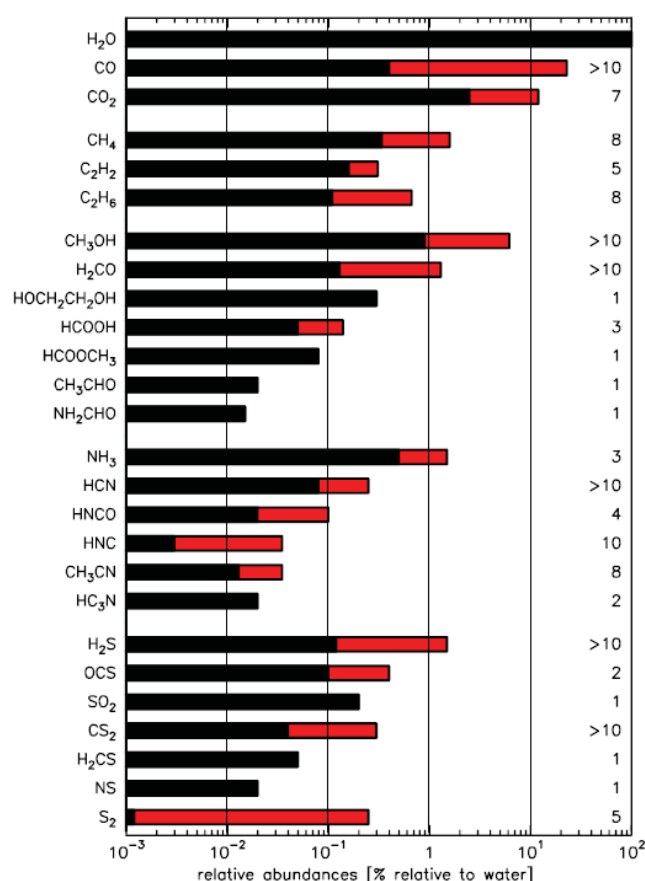


Figure 1.12: Abondance relative par rapport à l'eau des molécules volatiles observées dans la coma. Le nombre de comètes dans lesquelles les molécules ont été détectées est donné à droite. La partie rouge des histogrammes représente la dispersion des abondances trouvées d'une comète à une autre. Cette figure est tirée de Bockelee-Morvan et al. (2004).

Les études entreprises sur les comètes et le milieu interstellaire soulignent des analogies sur leurs compositions. Ainsi, certaines molécules présentes dans la comète Hale-Bopp ont aussi été détectées dans le milieu interstellaire comme le montre la figure 1.13 (Bockelee-Morvan *et al.* 2000). De plus, les abondances de ces molécules dans la comète Hale-Bopp et dans différents objets du milieu interstellaire sont similaires. Ce qui suggère que les glaces cométaires pourraient avoir été formées dans le milieu interstellaire et avoir subi peu de transformations dans la nébuleuse solaire (Bockelee-Morvan *et al.* 2000).

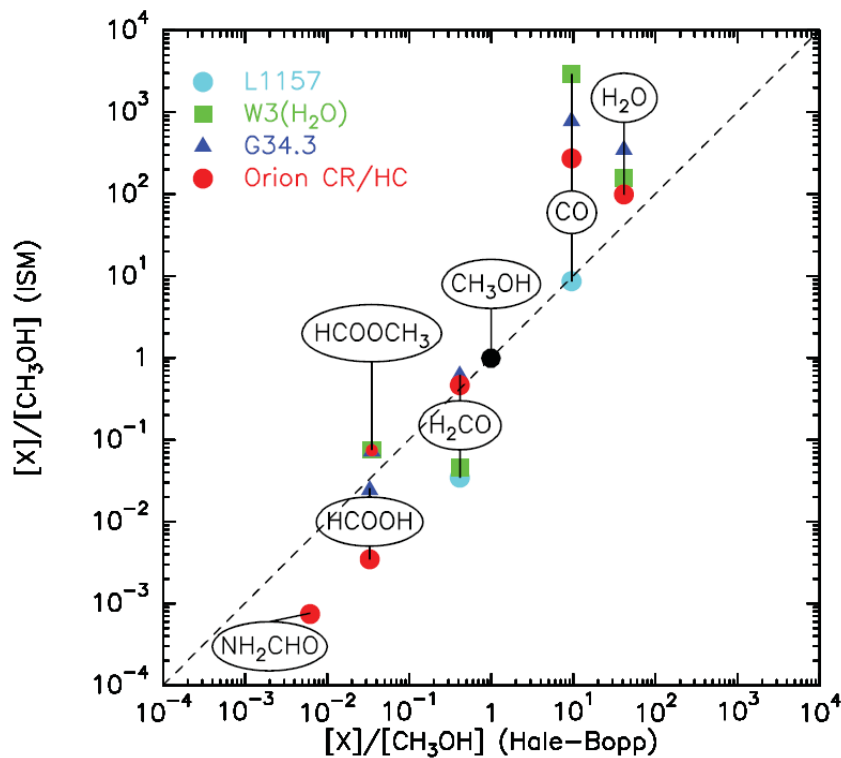


Figure 1.13: Corrélation des abondances de certaines molécules détectées dans la comète Hale-Bopp et dans différents milieux interstellaires. Cette figure est tirée de Bockelee-Morvan *et al.* (2000).

1.3.8 Les grains cométaires

Les grains microniques et submicroniques, présents dans la coma, diffusent le flux solaire dans les domaines du visible et de l'ultraviolet. Ils émettent également un flux thermique dans l'infrarouge qui permet de déterminer en partie leur composante minéralogique.

1.3.8.1 La composante organique

La nature de la composante organique présente dans les grains cométaires est extrêmement difficile à obtenir à partir des observations astronomiques menées depuis le sol ou l'orbite terrestre. La plupart des informations acquises directement sur des grains cométaires ont été obtenus par des mesures in-situ réalisées par spectrométrie de masse. La mesure directe et in-situ des grains cométaires issus de la comète Halley provient exclusivement des spectromètres de masses embarqués à bord de Véga 1 et 2 (instruments PUMA 1 et 2) et Giotto (instruments PIA et PICCA). Ces mesures ont permis d'établir l'existence de trois types de grains classés suivant le rapport entre la quantité de carbone et la quantité des éléments formant les minéraux (Fomenkova 1999 ; Kissel *et al.* 1986). Quand ce rapport est :

- supérieur à 10, les grains sont appelés grains « CHONs », car majoritairement composés de C, H, O et N
- faible (< 1), les grains sont de types rocheux
- intermédiaire (entre 1 et 10), les grains sont de types mixtes.

Cette classification est issue de l'observation des spectres de masses de la figure 1.14 enregistrés par l'instrument PIA à bord de Giotto (Kissel *et al.* 1986). Sur cette figure, le spectre de masse en haut correspond aux grains mixtes, au milieu, les grains CHONs et en bas les grains de types rocheux. Les grains CHONs représenteraient 22% des particules de poussières analysées provenant de la comète Halley (Fomenkova *et al.* 1994).

Les spectres de masses obtenus ont montré l'existence de composés organiques de haut poids moléculaires (Kissel & Krueger 1987; Kissel *et al.* 1986 et Jessberger *et al.* 1988). Plusieurs auteurs ont tenté d'identifier des composés organiques réfractaires spécifiques. Huebner *et al.* (1987) a proposé le polyoxyméthylène (POM), un polymère du formaldéhyde. Mais cette identification est désormais considérée comme étant erronée. En effet, une grande variété de composés organiques peut avoir les mêmes signatures que le POM lors de l'utilisation de l'instrument PICCA. D'autres polymères comme ceux de HCN ou du C_3O_2 (Fomenkova 1999) ont également été proposés. Mais ces attributions n'ont pas été convaincantes. Aussi, la présence d'une matière organique dans les grains cométaires semble établie bien que sa nature précise reste inconnue.

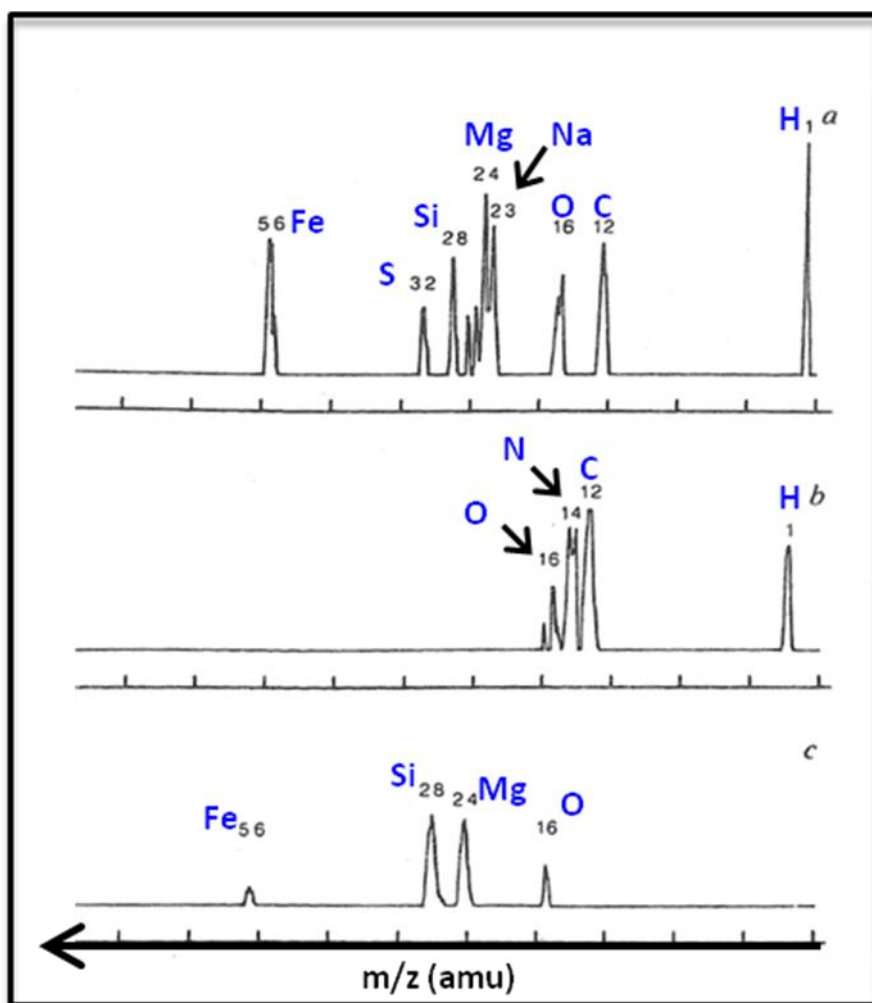


Figure 1.14 : Spectres de masses enregistrés par la sonde Giotto des trois types de grains cométaires issus de la comète Halley : (a) grains mixtes, (b) grains CHONs, (c) grains rocheux. Cette figure a été adaptée à partir de celle publiée par Kissel et al. (1986).

1.3.8.2 La composante minérale

Même si la fraction organique des comètes peu connue est au centre de cette thèse, la compréhension de la minéralogie des grains est également importante pour comprendre l'histoire des comètes.

L'observation dans le domaine de l'infrarouge par le télescope ISO des comètes C/1995 O1 Hale-Bopp et 103P/Hartley 2 a révélé dans les poussières cométaires la présence de forsterite (Mg_2SiO_4), de pyroxènes cristallins ($(\text{Mg}, \text{Fe}) \text{SiO}_3$) et de silicates amorphes et cristallins entre autres (Crovisier *et al.* 2000, Hanner & Bradley 2004). Ces informations ont été confirmées grâce à l'étude des échantillons cométaires ramenés sur Terre par la mission Stardust. La minéralogie des grains cométaires est complexe (Hanner & Bradley 2004). En effet, les études minéralogiques de ces grains ont été très nombreuses et concluantes, contrairement aux études sur la matière organique. Elles révèlent des assemblages de

minéraux cristallins et amorphes, associés à des sulfures formés à plus basses températures comme le montre la figure 1.15. Des minéraux extrêmement réfractaires, certainement formés dans l'environnement de l'étoile naissante à très hautes températures, similaires à ceux trouvés dans les météorites primitives ont également été trouvés. Ces différents types de minéraux se sont donc formés à différents endroits (Brownlee *et al.* 2006) avant d'être assemblés : les silicates amorphes ont probablement une origine interstellaire tandis que les silicates cristallins se seraient formés dans la partie interne de la nébuleuse solaire (Hanner & Bradley 2004). Bockelee-Morvan *et al.* (2002) ont démontré que des turbulences au sein du disque protoplanétaire peuvent être à l'origine du transport de ces grains cristallins des régions internes vers les régions de la formation des comètes.

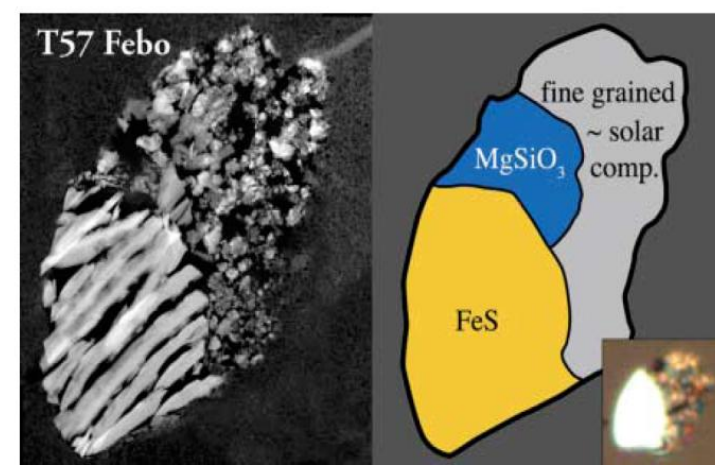


Figure 1.15 : Grain terminal d'une trace dans l'aérogel mesurant 8 µm. À l'échelle de quelques microns, un mélange de sulfure de fer, d'enstatite (silicate) et d'un composé à grains fins de composition chondritique est observé. Cette figure est tirée de Brownlee *et al.* (2006).

1.3.9 Les IDPs et les micrométéorites

Les particules de poussières interplanétaires collectées par la NASA (IDPs- Interplanetary Dust particles) dans la stratosphère terrestre et les micrométéorites (MMs) recueillies à la surface de la Terre pourraient, pour certaines d'entre elles, avoir une origine cométaire. Ces échantillons peuvent donc donner des indications sur la nature des comètes, et donc sur les processus de formation et de l'évolution du système solaire.

Les pluies de météores, communément appelé les étoiles filantes, sont associées à une origine cométaire. Ce sont des grains éjectés lors d'une activité cométaire qui croisent l'orbite terrestre. Quand ces particules entrent dans la haute atmosphère, elles sont chauffées jusqu'à l'incandescence et en partie vaporisées. Ce sont des particules similaires qui sédimentent ensuite à la surface de notre planète et qu'on appelle micrométéorites. Le flux de matière extraterrestre que reçoit la Terre est estimé à 40×10^3 tonnes par an (Love & Brownlee 1993).

L'équipe d'astrophysique du solide CSNSM (Centre de Sciences Nucléaires et de Sciences de la Matière, université Paris Sud) a lancé il y a plusieurs années un programme de collecte de micrométéorites dans les régions centrales du continent antarctique. La collecte a lieu à proximité de la station scientifique permanente CONCORDIA, sur le site du dôme C. Parmi les micrométéorites récoltées, une famille présente des teneurs en carbone exceptionnellement élevées : les UCAMMs (UltraCarbonaceous Antarctic MicroMeteorites). Elles contiennent essentiellement de la matière carbonée. Des études ont montrées que le carbone contenu dans les UCAMMs est très désorganisé et constitue 40% à 80% environ de la surface de la particule (Dobrica, 2010). De telles teneurs en matière organique sont comparables à celles des grains CHONs notamment observés par la sonde Véga dans la queue de la comète Halley en 1986 (Fomenkova et al. 1994). Les UCAMMs présentent également un fort excès en deutérium pouvant être 10 fois supérieurs à celui des océans terrestres. Ces UCAMMs ont donc probablement une origine cométaire. Les UCAMMs CONCORDIA sont très bien préservés et la matière organique observée est vraisemblablement une des plus primitives connues à ce jour.

La présence dans la stratosphère des IDPs, dont la taille varie de 1 à 50 μm , a été mise en évidence dans les années 50. Les spectres infrarouges des IDPs les relient principalement à des astéroïdes riches en carbone (Bradley *et al.* 1996). Néanmoins, d'autres études suggèrent que certaines IDPs sont d'origine cométaires (Hanner & Bradley 2004), en particulier celles qui sont classifiées comme étant « chondritiques poreuses » (porosité 70%) (Brownlee, 1995; Keller *et al.* 1992 ; Nier & Schlutter 1993; Keller *et al.* 2004 et Bradley *et al.* 2005). Certaines IDPs peuvent contenir jusqu'à 45% en masse de carbone (Thomas *et al.* 1992). Ces abondances en carbone sont proches des particules CHONs détectées dans la comète Halley. Leur petite taille, leur porosité et la présence de cristaux de forsterite et d'entastite (Bradley *et al.* 1992) rappellent les grains cométaires (Hanner & Bradley 2004). Les IDPs montrent également une grande variation du rapport D/H entre 9×10^{-5} et 8×10^{-3} (Messenger 2000). Certaines valeurs de D/H sont proches de celles observées dans les nuages moléculaires froids et Messenger (2000) ont démontré que les IDPs pourraient contenir des matériaux présolaires.

1.3.10 Les simulations en laboratoire

Afin d'améliorer nos connaissances sur la matière organique cométaire, des simulations en laboratoire tentent de synthétiser des analogues à celle-ci. Cette synthèse est réalisée en soumettant des mélanges de glaces simples, reproduisant celles observées autour des étoiles naissantes ou dans les nuages moléculaires denses (voir Partie 1.1.1), aux sources d'énergie présentes dans ces milieux astrophysiques (voir Partie 1.1.3.2). Ces mélanges de glaces simples sont donc irradiés par des particules chargées pour simuler l'impact des rayons cosmiques, photolysés par des rayonnements UV, ou encore chauffés. Ces dépôts d'énergie permettent d'induire une chimie conduisant à la synthèse de nombreuses molécules. Ces synthèses étant réalisées dans les conditions les plus proches

possibles de celles réellement présentes dans les milieux astrophysiques, les molécules formées en laboratoire sont donc suspectées de pouvoir aussi être présentes dans les comètes. Ces simulations expérimentales peuvent donc fournir des prédictions sur la présence éventuelle de certaines molécules.

Pour déterminer la nature de la fraction organique potentiellement présente dans les noyaux cométaires, l'approche classique des simulations en laboratoire permettant de simuler leurs conditions d'évolution est: i) produire des mélanges de glaces simples représentatifs, ii) les irradier avec des particules et/ou des photons, et iii) les réchauffer jusqu'à la température ambiante 300K. A la suite de ces apports énergétiques, un résidu organique réfractaire peut être formé. Celui-ci a été appelé « yellow stuff » par Greenberg (1998). Plusieurs groupes de chercheurs travaillant sur ces analogues impliquant des molécules polaires comme CH_3OH et NH_3 dans le mélange initial ont identifié deux molécules organiques réfractaires complexes très intéressantes : le polyoxyméthylène (POM, $(-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$) et l'hexaméthylènetétramine (HMT, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$).

Il faut noter que la nature des composés organiques complexes synthétisés dépend de la nature de la composition du mélange initial de glaces ainsi que de la source d'énergie utilisée pour l'irradiation. Les différentes méthodes analytiques utilisées peuvent également jouer un rôle sur la détection ou non de certains composés. Les différentes méthodes analytiques déjà utilisées dans ce contexte sont : la spectroscopie infrarouge, la chromatographie en phase liquide haute performance (HPLC), La chromatographie en phase gazeuse couplée avec un spectromètre de masse (GC-MS), la spectrométrie de masse et la résonnance magnétique nucléaire (RMN).

1.3.10.1 Les molécules synthétisées

De nombreuses molécules ont été détectées après les simulations sur des analogues à la matière organique cométaires. Une revue de toutes les molécules organiques complexes et synthétisées à l'issue les simulations en laboratoire et potentiellement présentes dans les noyaux cométaires a été publiées par (Cottin *et al.* 1999) et mis à jour par (Despois & Cottin 2005) (figure 1.16). Cette liste n'est pas exhaustive. Néanmoins, nous pouvons remarquer sur la figure 1.16 que la chimie des glaces est riche et complexe car plusieurs molécules de différentes familles chimiques ont été synthétisées. En effet, des alcools, des amides, des hydrocarbures, des cétones, des acides aminés, des composés aromatiques, des éthers, des esters et des aldéhydes (entre autres) ont déjà été détectés lors des simulations en laboratoire.

Hydrocarbons:

CH_4
 C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6
 C_3H_8 , C_4H_{10}
 C_5H_{10} , C_5H_{12}
 C_6H_{12} , C_6H_{14}
 C_7H_{16}

Amides:

NH_2CHO
 CH_3CONH_2
 $HOCH_2CONH_2$
 $NH_2(CO)_2NH_2$
 $HOCH_2CH(OH)CONH_2$

Amines:

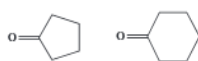
$HOCH_2CH_2NH_2$
 $HCNH(NH_2)$
Diaminopyrrole
Diaminofurane
Triaminopropane
 $(CH_2)_6N_4$ (HMT)

Aldehydes:

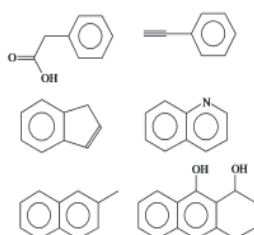
H_2CO
 CH_3OCH_2CHO (+)

Ketones:

CH_3COCH_3
 $HOCH_2COCH_3$
 $HOCH_2CH_2COCH_3$

**Carboxylic acids:**

$HCOOH$
 CH_3COOH (+)
 $HOCH_2COOH$
 $HOCH_2CH(OH)COOH$
 $HOCH_2CH_2COOH$
 $NH_2COCOCH_3$

Aromatic Compounds:**Ethers:**

$CH_3OCH_2OCH_3$ (+)
 $C_3H_6O_3$ (Trioxane) (+)
 $(-CH_2-O-)_n$ (POM)

Alcohols:

CH_3OH
 CH_3CH_2OH
 $HOCH_2CH_2OH$
 $HOCH_2CH(OH)CH_2OH$
 $C_4H_8(OH)_2$
 C_5H_9OH (+)
 $C_5H_{11}OH$

Amino Acids:

NH_2CH_2COOH (Glycine)
 $NH_2CH(CH_3)COOH$ (Alanine)
 $CH_3CH_2CH(NH_2)COOH$ (α ABA)
 $CH_3CH(NH_2)CH_2COOH$ (β ABA)
 $(CH_2NH_2)(CH_3)CHCOOH$ (AIBA)
Sarcosine
Ethylglycine
Valine, Proline, Serine
Aspartic acid
Diaminopropanoic acid
Diaminobutyric acid
Diaminopentanoic acid
Diaminohexanoic acid

Esters:

$HCOOCH_3$
 CH_3COOCH_3
 $CH_3CH_2COOCH_3$

Others: CO , CO_2 , C_3O_2 , H_2O_2 , H_2CO_3 , N_2H_4 , $HNCO$, NH_2CONH_2 , $NH_2CONHCONH_2$

Figure 1.16: Liste des molécules détectées après des simulations des analogues cométaires. Cette figure est tirée de Cottin et al. (1999) et mise à jour par Despois & Cottin (2005).

1.3.10.2 Une molécule organique réfractaire particulière : Le HMT

D'un point de vue exobiologique, le HMT est une molécule intéressante dans la mesure où elle se décompose en acides aminés lors d'un traitement dans une solution acide (Wolman *et al.* 1971). Sa formule développée ainsi que son spectre infrarouge sont présentés sur les figures 1.17 et 1.18 respectivement. Cependant cette molécule n'a jamais été détectée dans les comètes, dans le milieu interstellaire ou les échantillons d'origines extraterrestre disponible sur Terre.

D'un point de vue physico-chimique, le HMT a été longtemps considéré comme un produit issu d'une photochimie (Bernstein *et al.* 1995) ou d'une irradiation par des protons (Cottin *et al.* 2001). Cependant, Vinogradoff *et al.* (2011b) ont montré que l'énergie thermique, en présence d'un acide, peut suffire pour produire cette molécule. En effet, l'étude sur le chauffage de 15K à 330K d'un mélange initial de glace composé de H_2CO : NH_3 : $HCOOH$ dans le rapport 1 : 6 : 1, met en évidence la présence du HMT dans le résidu

organique final à 300K. La présence du HCOOH semble primordiale pour obtenir du HMT car il est observé une corrélation entre la diminution de la concentration de l'anion HCOO^- et la production du HMT. Il a été montré par Vinogradoff *et al.* (2011a, 2012) que HCOOH joue un double rôle catalytique : i) pour déshydrater l'aminométhanol, ii) pour polymériser la méthylèneimine ($\text{CH}_2=\text{NH}$) (Voir le mécanisme sur la figure 1.17). Selon Vinogradoff *et al.* (2011a), le HMT est plutôt un indicateur thermique que photolytique.

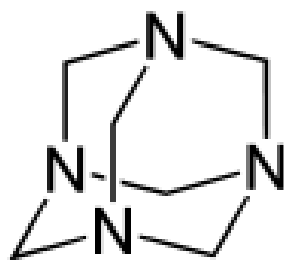


Figure 1.17: Structure tri-dimensionnelle de l'hexaméthylènetétramine, HMT, de formule brute ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$).

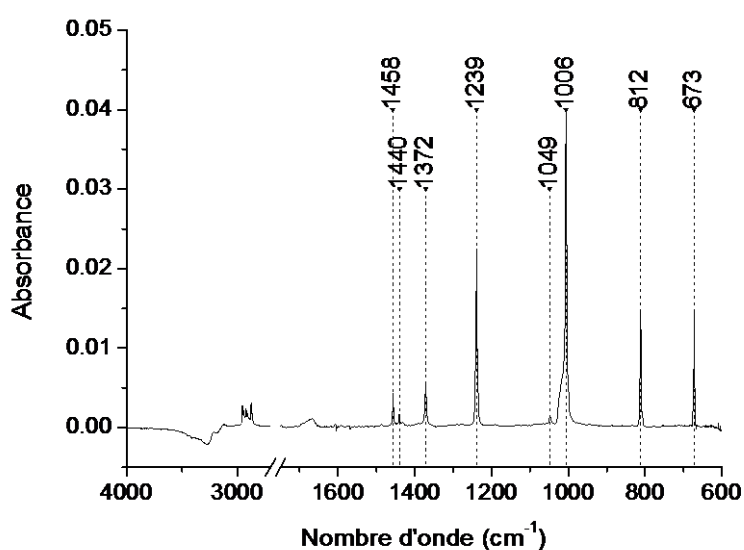


Figure 1.18: Spectre infrarouge de l'hexaméthylènetétramine, HMT ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$). Les principaux pics du HMT sont annotés sur le spectre.

Vinogradoff *et al.* (2013) ont proposé un mécanisme de formation du HMT après la photolyse d'un mélange de glace H_2O : CH_3OH : NH_3 (figure 1.19). Après la photolyse de CH_3OH dans H_2O , H_2CO et HCOOH sont produits. Pour des températures supérieures à 70 K, H_2CO réagit avec NH_3 pour donner de l'aminométhanol. A des températures supérieures à 180K, HCOOH entre en jeu et est à l'origine de la formation du polyméthylèneimine (PMI, $(\text{NH}-\text{CH}_2)_n$) et du HMT, via la méthylèneimine ($\text{CH}_2=\text{NH}$).

Low-temperature chemistry induced by UV photons:



Chemical processing during the warming:

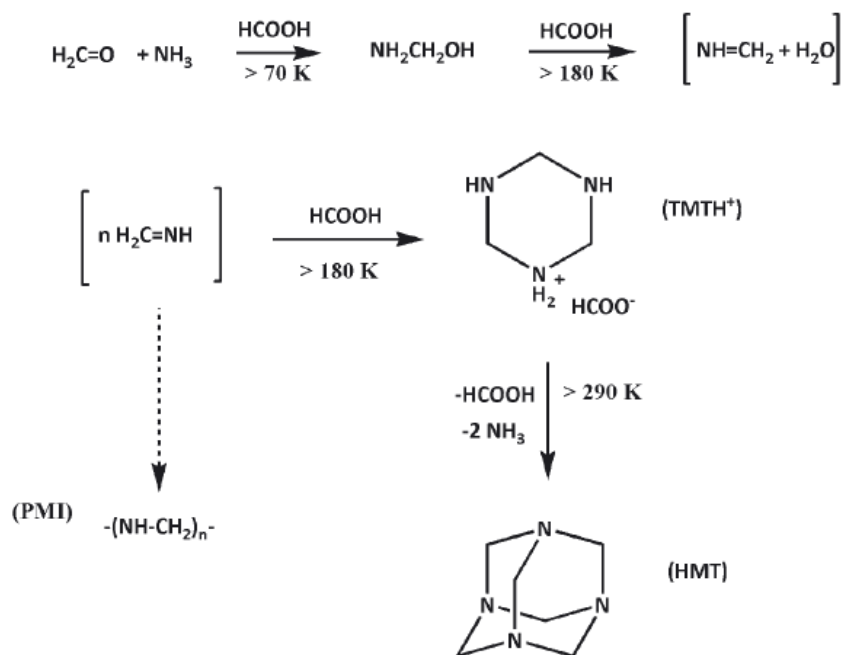


Figure 1.19: Mécanisme de synthèse du HMT lors du chauffage d'un mélange initial $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}:\text{NH}_3$ préalablement photolysé. Cette figure est tirée de Vinogradoff et al. (2013).

1.4 Problématique de cette thèse

La nature de la matière organique complexe contenue dans les comètes reste encore largement méconnue car elle nécessite l'envoi de sondes spatiales permettant de faire des mesures in-situ ce qui n'est pas chose aisée. Une meilleure connaissance de la composition chimique cométaire pourrait donner des informations sur la chimie se produisant dans le milieu interstellaire, sur la formation de notre système solaire et sur les apports cométaires à la Terre primitive. Ainsi, le manque d'informations directes sur la fraction organique contenue dans les comètes (et les grains interstellaires) nous conduit à faire des simulations en laboratoire.

Afin d'étudier la fraction organique contenue dans les comètes, l'objectif de cette thèse est de faire des simulations en laboratoire reproduisant le plus fidèlement possible les grandes étapes de la formation du matériau organique contenu dans les comètes. Pour cela, nous nous basons sur l'hypothèse d'une origine interstellaire de la matière organique

cométaire (Greenberg 1982) dont le schéma simplifié est représenté ci-dessous (Figure 1.20). Dans ce schéma, les grains glacés présents dans les nuages moléculaires denses seraient incorporés aux noyaux cométaires. Les glaces présentes à la surface de ces grains interagissent avec les photons présents dans le milieu interstellaire pour donner des radicaux qui initient une chimie pouvant conduire à la formation de la matière organique plus complexe. L'agrégation de ces grains, qui est supposée ensuite se dérouler dans les zones externes de la nébuleuse solaire où règnent des températures faibles, donne naissance aux noyaux cométaires. Il n'est pas tenu compte ici du mélange avec des grains qui proviendraient de région plus interne et qui auraient été fortement altérés par des processus d'évaporation / condensation.

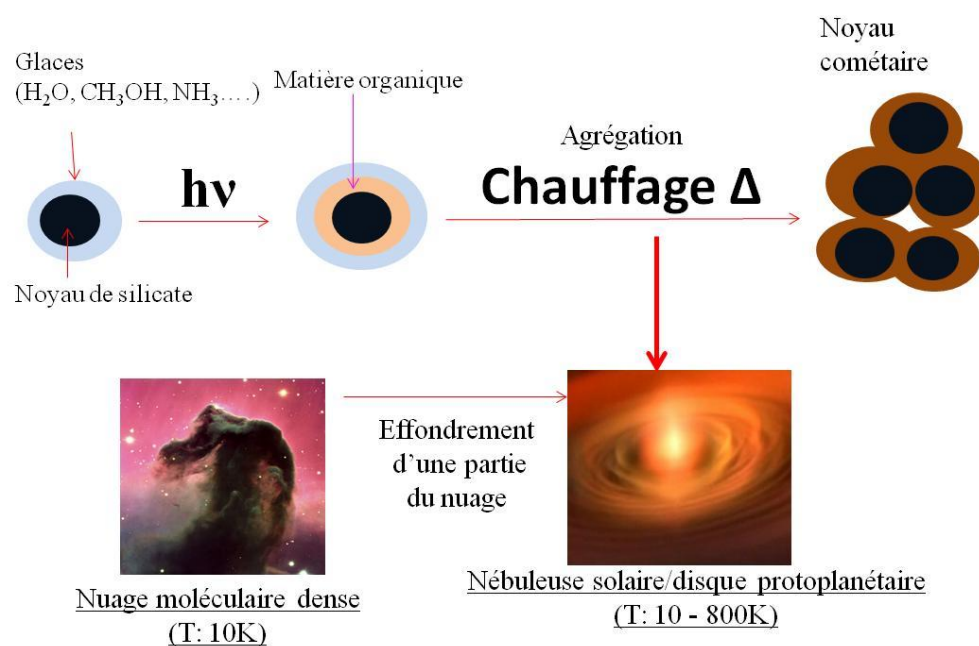


Figure 1.20 : Schéma simplifié représentant la formation de la composante organique contenue dans les noyaux cométaires selon le modèle de Greenberg (1982).

Afin de reproduire la matière organique contenue dans les noyaux cométaires, il est nécessaire de contrôler au mieux tous les processus conduisant à la formation de celle-ci. Pour cela, la thèse est divisée en trois grandes parties.

- i) Dans un premier temps (Chapitre 3), afin de déterminer la nature des glaces présentes dans le milieu interstellaire, j'ai mesuré les sections efficaces intégrées, aussi appelées forces de bandes, de huit des molécules déjà détectées en phase solide dans le milieu interstellaire. Ce paramètre spectroscopique permet de déterminer les densités de colonnes puis les rapports de mélange des différentes molécules présentes dans les glaces. Ces sections efficaces sont aussi applicables aux expérimentations en laboratoire et permettent, entre autres, de contrôler la nature du mélange initial de glaces lors des simulations en laboratoire.

- ii) Dans un second temps (Chapitre 4), afin de caractériser le processus de photolyse, la mesure des rendements quantiques de production des photoproduits du méthane et du dioxyde de carbone a été réalisée. L'étude de l'influence de la longueur d'onde sur des glaces de nature simple permet de mieux contrôler la photolyse pour différentes sources de photons.
- iii) Dans un troisième temps (Chapitre 5), j'ai synthétisé des composés organiques complexes par photolyse et chauffage d'un mélange de glaces. J'ai plus particulièrement étudié l'influence de l'ajout de méthane au mélange initial.

2 Chapitre 2 Le dispositif expérimental OREGOC et méthodes analytiques

2.1 Description du dispositif expérimental OREGOC

2.1.1 Objectifs généraux

OREGOC est l'acronyme d'ORigine et Evolution des Glaces et des composés Organiques Cométaires.

Ses principaux objectifs sont :

- La détermination de paramètres physico-chimiques essentiels à l'étude des milieux astrophysiques, en particulier les cinétiques de réactions chimiques et l'intensité des bandes infrarouges des produits observés.
- La synthèse d'analogues potentiels à la matière organique cométaire à partir de différents mélanges de glaces photolysés et chauffés puis la caractérisation chimique des analogues obtenus.
- La caractérisation de l'évolution thermique de la phase solide et de la phase gazeuse émise lors du réchauffement.

2.1.2 Agencement général

L'agencement général du dispositif expérimental OREGOC (Figure 2.1) a été décrit dans les publications suivantes : Le Roy *et al.* (2012), Vinogradoff *et al.* (2013) et Briani *et al.* (2013). L'expérience est principalement composée :

- D'une enceinte cryogénique à laquelle est connecté l'ensemble des dispositifs de dépôt et d'analyse.
- D'un système de pompage permettant de maintenir une pression résiduelle de l'ordre de quelques 10^{-8} mbar dans l'enceinte.
- D'une rampe à gaz munie de capteurs de pression et d'un système de pompage, et dans laquelle les mélanges gazeux sont préparés avant d'être injectés dans l'enceinte.
- D'un cryogénérateur, couplé à des capteurs de températures, d'une résistance chauffante et d'un système de régulation, permettant de contrôler la température.

- D'une fenêtre, généralement en CsI, de 1 cm² fixée sur le cryogénérateur et sur laquelle le dépôt de glace est réalisé.
- D'un système interférentiel, composé d'un laser et d'une photodiode pour mesurer l'épaisseur du dépôt de glace.
- D'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) permettant l'analyse de la phase solide.
- D'un spectromètre de masse permettant d'analyser la phase gazeuse produite lors du réchauffement des glaces.
- De différentes sources de photons ultraviolets afin de photolyser les glaces.

La figure 2.1 est une photographie globale du dispositif expérimental OREGOC. Tous les éléments décrits ci-dessous ne sont pas observables sur cette photographie. Le dispositif expérimental est modulable. La configuration choisie dépend des objectifs et des expérimentations réalisées. Les figures 2.2 et 2.3 sont des schémas simplifiés du dispositif illustrant respectivement l'agencement général lors de son utilisation pour la synthèse des analogues potentiels à la matière organique cométaire (Figure 2.2) et lors de la mesure des intensités de bandes infrarouges de glaces (Figure 2.3). En effet, dans ce dernier cas, la lampe VUV et le spectromètre de masse ne sont pas indispensables, et ont été remplacés par le système interférentiel composé d'un laser et d'une photodiode.

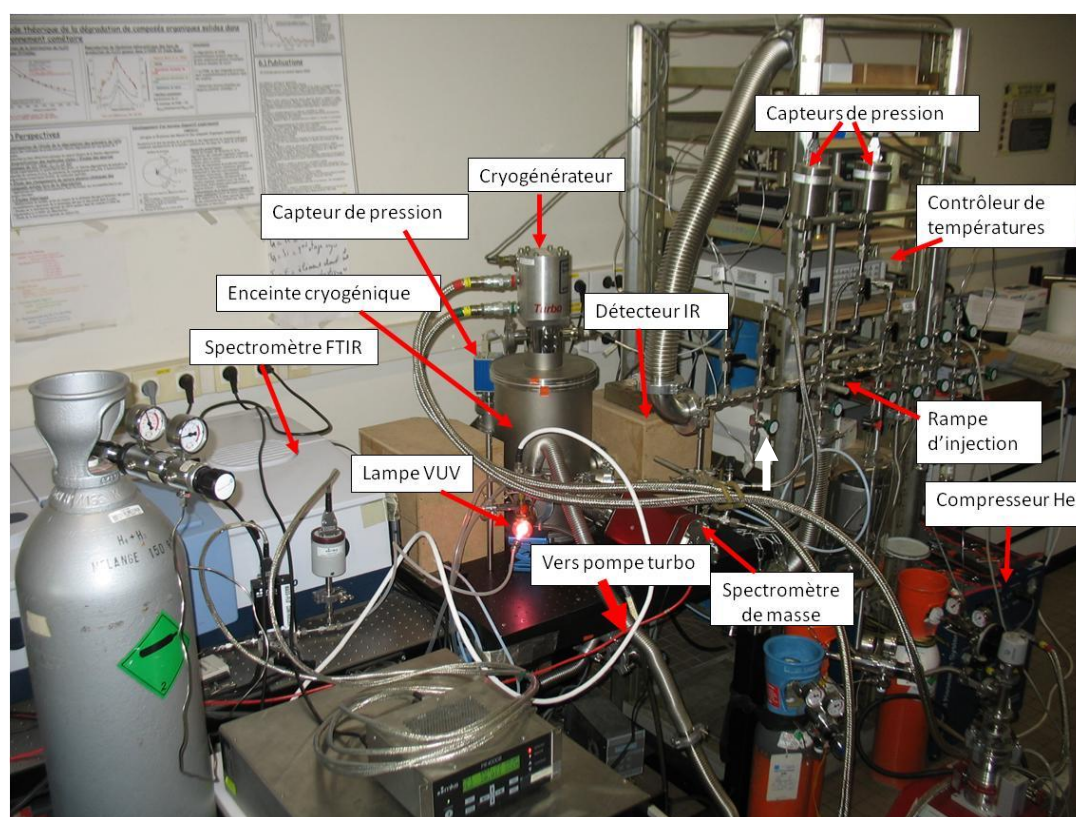


Figure 2.1 : Photographie illustrant les principaux éléments du dispositif expérimental OREGOC lors de la synthèse des analogues potentiels à la matière organique cométaire par photolyse et chauffage d'un mélange de glaces.

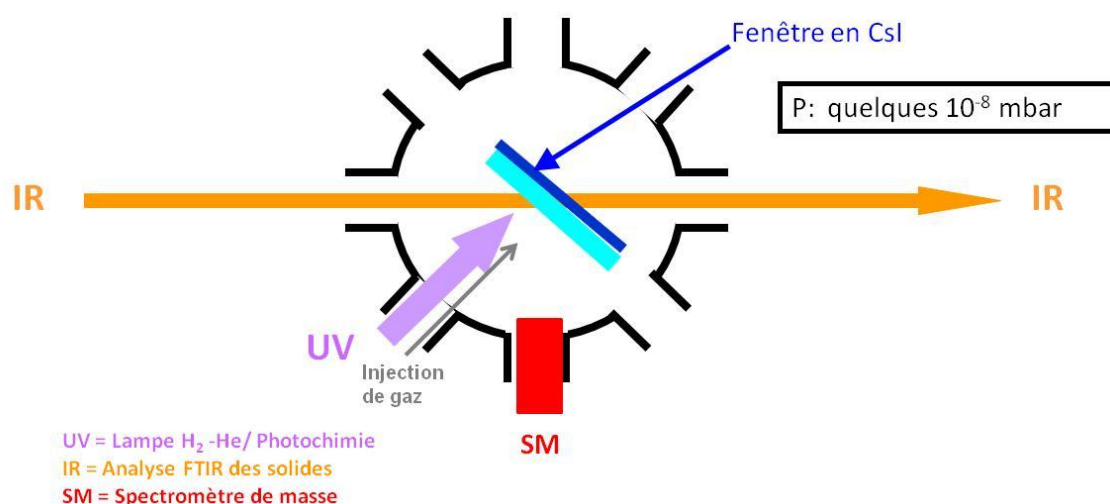


Figure 2.2 : Schéma de l'agencement général du dispositif expérimental lors de la synthèse d'analogues potentiels à la matière organique cométaire par photolyse et chauffage d'un mélange de glaces.

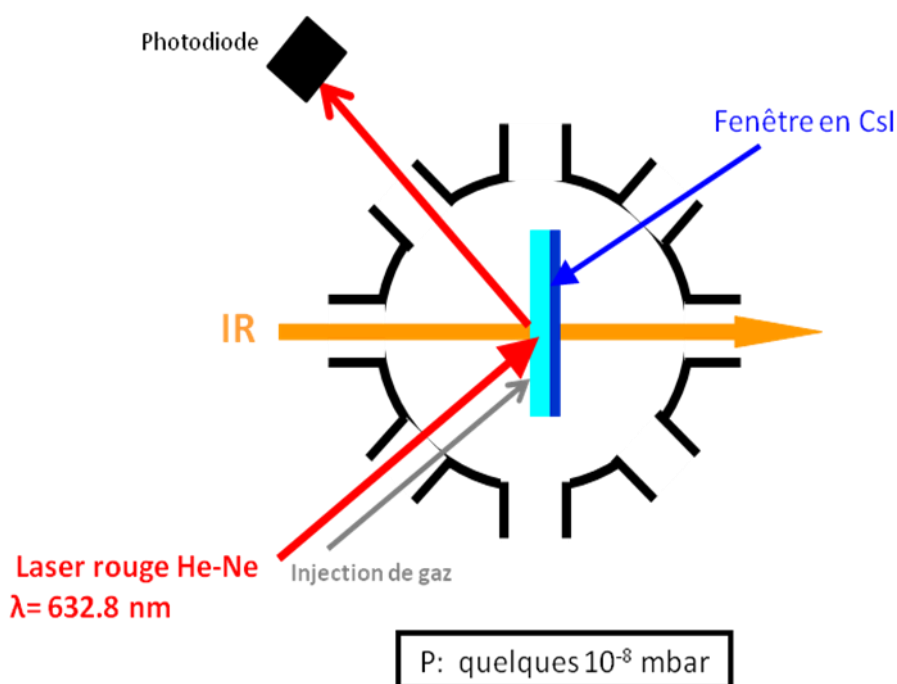


Figure 2.3 : Schéma de l'agencement général du dispositif expérimental lors de la mesure des intensités de bandes infrarouges d'une glace.

2.1.2.1 La fenêtrée d'experimentation et le contrôle de température.

Toutes les expérimentations se déroulent sur une fenêtrée d'environ 1 cm de diamètre et 1 mm d'épaisseur. Elle est située au centre d'une enceinte cylindrique métallique de 20 cm de diamètre et 35 cm de hauteur. L'enceinte est maintenue sous un vide secondaire de quelques 10^{-8} mbar par une pompe à vide turbo-moléculaire (Varian turbo-V 301) reliée à

une pompe primaire (Varian SH110). Des capteurs de pression sont connectés à l'enceinte afin de contrôler la pression.

Le cryogénérateur à hélium (Advanced Research Systems, Inc.) est relié à un compresseur externe. Il permet de descendre jusqu'à des températures de l'ordre de 20K grâce à des cycles de compressions et détentes d'hélium. Le cryogénérateur a un diamètre de 12 cm, une longueur de 34.2 cm et une masse d'environ 9 kg. Il est constitué de deux étages : le premier permet d'atteindre une température de l'ordre de 70K et le second atteint 20 K. Afin de limiter l'impact du rayonnement du corps noir issu des parois de l'enceinte sur les parties les plus froides, un bouclier thermique en cuivre entoure le second étage. Un élément en cuivre, sur lequel sont installés une résistance thermique et des capteurs de températures, est connecté au second étage. L'élément est en cuivre pour assurer une très bonne conductivité thermique et est également recouvert d'une couche d'argent pour limiter les interactions chimiques. Le porte-échantillon dans lequel la fenêtre en Csl est installée, est lui-même connecté à cet élément en cuivre. Le contact thermique entre la fenêtre et le porte-échantillon est assuré par un joint en indium. Un schéma simplifié du cryogénérateur et de son instrumentation associée est donné sur la figure 2.4.

La température est mesurée par trois capteurs: une diode de silicium à l'extrémité du second étage du cryogénérateur, une résistance de platine et un thermocouple Chromel-Au/Fe sur l'élément chauffant comme le montre la figure 2.4. Le thermocouple Chromel-Au/Fe étant le capteur le plus proche de la fenêtre en Csl, la température de l'échantillon est supposée être celle donnée par ce capteur. Les capteurs de températures sont connectés à un contrôleur de température (Lakeshore 340) qui régule la puissance électrique d'alimentation de la résistance chauffante et donc la température de la fenêtre par un mécanisme de rétro-action de type PID (proportionnel intégral dérivé). Les capteurs ont des gammes de mesures différentes:

- La résistance de platine mesure de 30K à 873K
- La diode en silicium mesure de 10K à 500K
- Le thermocouple Chromel-Au/Fe mesure de 4 à 610K.

La puissance électrique de la résistance chauffante peut atteindre 50 W ; la température du porte-échantillon peut donc être régulée sur une très large gamme entre 20 et 600 K. Le cryogénérateur pouvant être détérioré par ces hautes températures, entre le deuxième étage et l'élément chauffant se trouve un élément en saphir ayant avec une haute conductivité thermique à basse température et une faible conductivité thermique à haute température. Le saphir permet ainsi d'isoler thermiquement le cryostat du porte-échantillon à haute température.

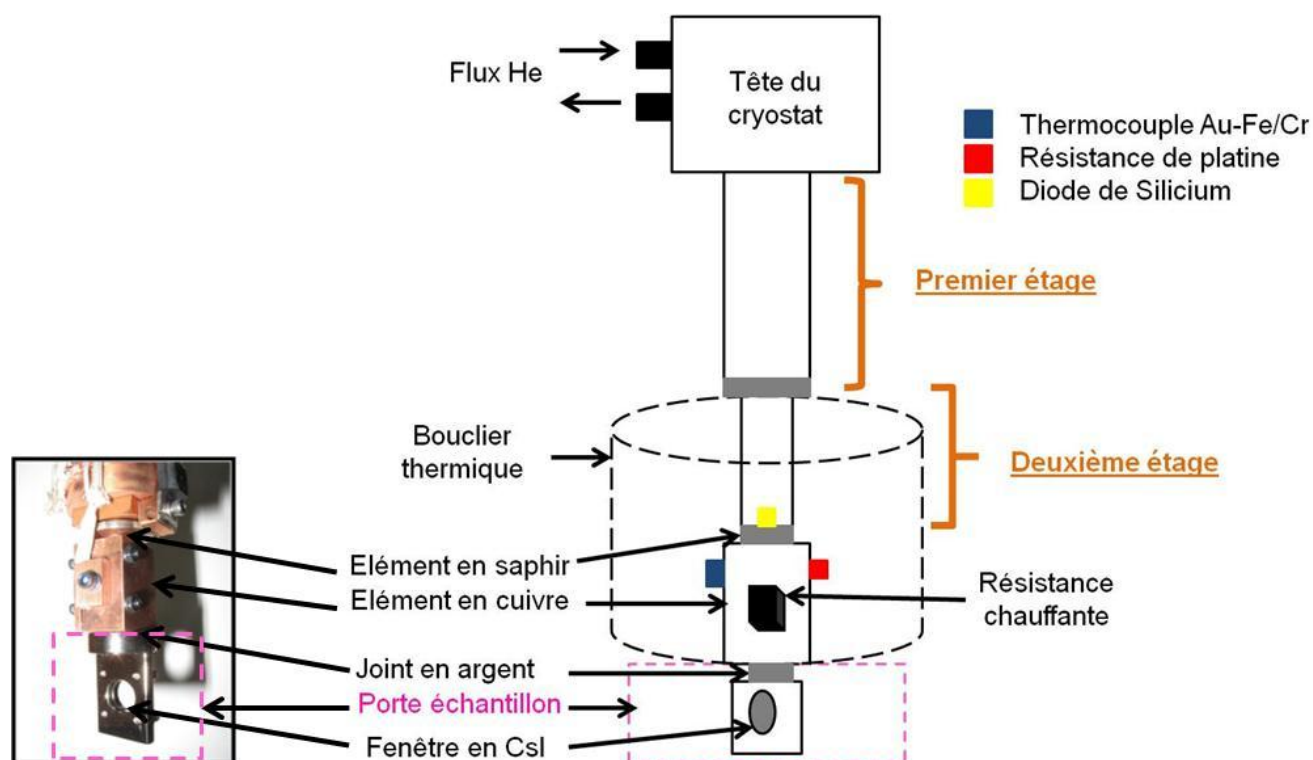


Figure 2.4 : Schéma illustrant les différents composants des deux étages du cryogénérateur.

2.1.2.2 La rampe d'injection

La rampe à gaz permet la préparation des différents mélanges sous forme gazeuse avant injection sur la fenêtre en Csl. La rampe est reliée à l'enceinte cryogénique grâce à deux tubes d'injection équipés de vannes micrométriques permettant de contrôler la vitesse d'injection des gaz et donc la vitesse de croissance des films de glaces. La rampe est en métal et comporte plusieurs connections adaptées pour des bouteilles de gaz et de la verrerie contenant des produits solides ou liquides. Un groupe de pompage Pfeiffer composé d'une pompe primaire et d'une pompe turbomoléculaire permet d'atteindre une pression résiduelle de l'ordre de 10^{-7} mbar dans la rampe. Deux capteurs de pression de type Baratron ayant des gammes de 1 et 1000 Torr permettent la mesure de la pression entre 10^{-4} et 10^3 Torr.

Pour réaliser un mélange gazeux, un gaz est détendu dans le volume de la rampe. Une fois que la pression de gaz voulue est atteinte, on ouvre la vanne reliant un flacon en verre plongé dans l'azote liquide à la rampe. Et, une fois le gaz entièrement piégé dans le flacon en verre on l'isole de la rampe en fermant la vanne. Puis on renouvelle l'opération avec un autre gaz. On termine toujours par les gaz volatiles qui ne peuvent pas être piégés à l'azote liquide. Par exemple, pour un mélange composé de H_2O : CH_3OH : NH_3 : CH_4 , l'eau est piégée en premier dans le flacon en verre, suivie du méthanol et de l'ammoniac. Les trois espèces sont alors présentes dans le flacon plongé dans l'azote liquide. Le méthane ne peut

pas être piégé et est donc détendu en dernier dans la rampe. Une fois que la pression voulue du méthane est atteinte, la vanne du flacon en verre peut être ouverte et le flacon réchauffé pour permettre le mélange des différents gaz $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{OH} : \text{NH}_3 : \text{CH}_4$. Si deux espèces sont susceptibles de réagir entre elles à température ambiante comme H_2CO et NH_3 , la rampe peut être séparée en deux parties afin d'isoler les réactifs l'un de l'autre. Les différents réactifs sont ensuite déposés simultanément sur la fenêtre grâce à deux tubes d'injection.

L'injection des mélanges est réalisée par détente grâce à la différence de pression entre la chambre à vide (vide secondaire 10^{-8} mbar) et la rampe (une dizaine de mbar). Le débit de gaz arrivant dans l'enceinte cryogénique est contrôlé par l'ouverture des vannes micrométriques et la pression dans la rampe d'injection. Une étude de l'influence de ces deux paramètres sur la vitesse de dépôt des molécules est présentée dans l'annexe 3. Le tube d'injection est orienté à 45° de la surface de la fenêtre en CsI et est situé à 15 cm environ de celle-ci. Lorsque la fenêtre est refroidie, les espèces gazeuses viennent se condenser sur celle-ci.

2.1.2.3 Le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Le spectromètre infrarouge utilisé est un spectromètre à transformée de Fourier Vertex 70 de la société Bruker Optics. L'analyse par spectroscopie infrarouge est utilisée pour la caractérisation de la phase solide. Une représentation schématisée du trajet du faisceau optique IR est présentée sur la figure 2.5. Le principe de la spectrométrie à transformée de Fourier est de générer un interférogramme à l'aide d'un interféromètre équipé d'une lame séparatrice. Le spectre est ensuite obtenu en calculant la transformée de Fourier de cet interférogramme.

La source utilisée est une source global en carbure de silicium dans le moyen infrarouge. La séparatrice utilisée est en Ge/KBr. Notre spectromètre dispose de deux détecteurs : un DLATGS (au sulfate de triglycine deutérée) situé à l'intérieur du spectromètre et un MCT (Tellurure de Mercure et de Cadmium, HgCdTe, D316/B) situé à l'extérieur. Dans le cadre de cette thèse, seul le détecteur externe (MCT) a été utilisé. Ce détecteur doit être refroidi avec de l'azote liquide pour fonctionner. La gamme de longueur d'onde étudiée est le moyen infrarouge de 500 à 5000 cm^{-1} car la plupart des bandes de vibrations fondamentales intenses des molécules étudiées se situent dans cette région. Chaque spectre correspond généralement à la moyenne de 512 ou 1024 scans et la résolution est de 1 cm^{-1} . Des fenêtres en ZnSe, non hygroscopiques et ayant une transmission de 20000 - 500 cm^{-1} assurent la transmission du faisceau IR dans la chambre cryogénique. L'ensemble du flux IR est purgé par un flux d'air sec sans CO_2 . Celui-ci est généré grâce à un sécheur d'air. Il est indispensable d'avoir de l'air sec (sans H_2O) et sans CO_2 étant donné que les bandes d'absorption de ces deux espèces atmosphériques dans le moyen infrarouge sont très intenses et risquent de masquer les signatures des molécules étudiées.

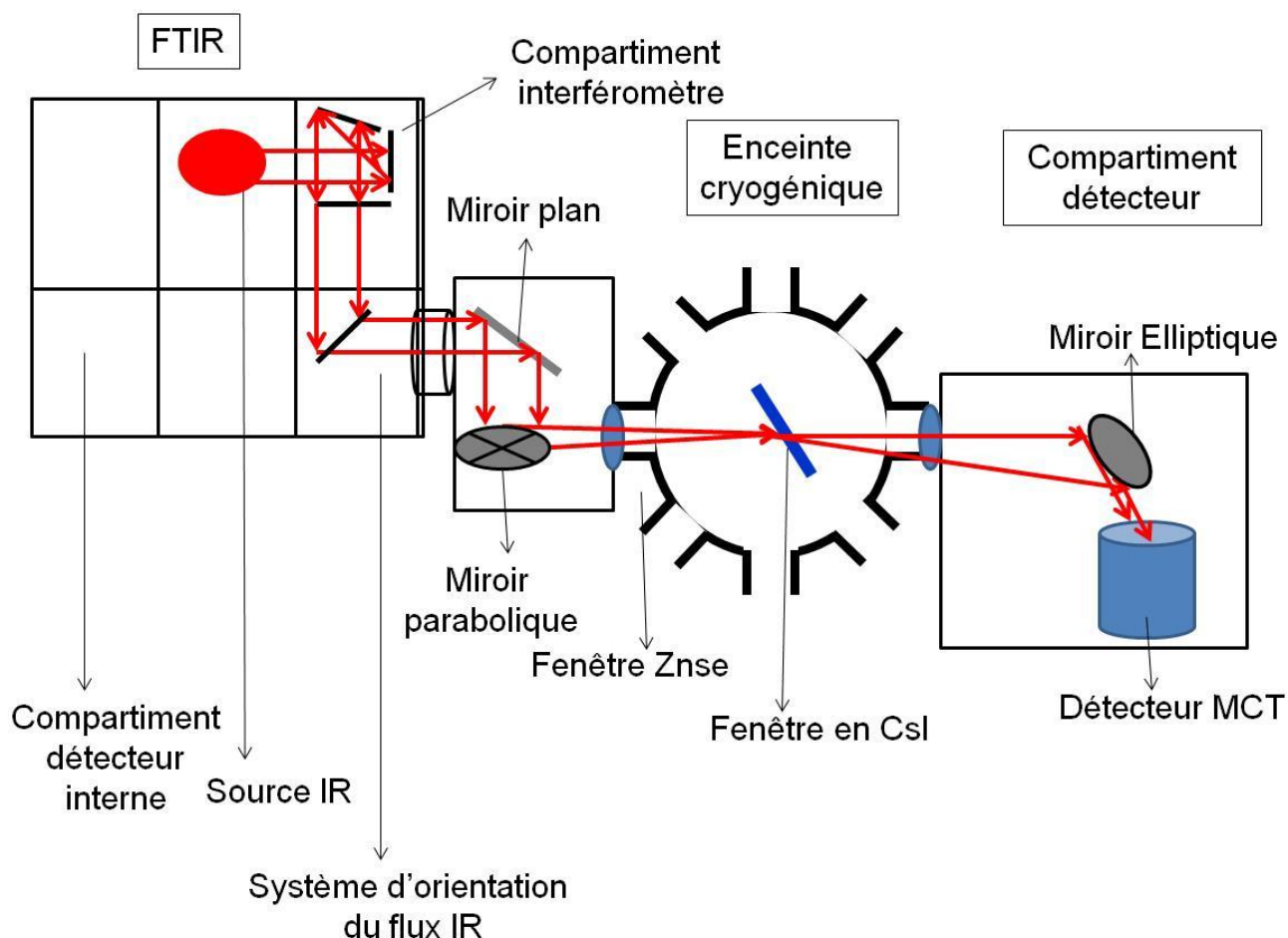


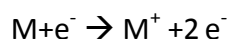
Figure 2.5 : Schéma représentant le trajet du faisceau optique infrarouge, de la source IR au détecteur MCT externe.

2.1.2.4 Le spectromètre de masse

La spectrométrie de masse est une technique d'analyse complémentaire à la spectrométrie infrarouge. En effet, elle permet de caractériser les espèces gazeuses produites lors du réchauffement des glaces. Le spectromètre de masse est constitué de trois éléments : la source d'ionisation, l'analyseur et le détecteur.

L'ionisation se fait par impact électronique. Introduite par Dempster (1918), c'est la première méthode utilisée comme source d'ionisation. Un filament traversé par un courant électrique est porté à haute température. Il émet des électrons par effet thermoélectrique. Une différence de potentiel permet aux électrons d'acquérir une vitesse vers une anode et de rentrer en collision avec les molécules présentes dans la source. Plus l'énergie cinétique des électrons est importante, plus l'énergie de collisions avec les molécules mères sera grande.

Les molécules neutres de masse molaire M donne l'ion moléculaire M^+ selon la réaction suivante :



L'énergie transférée aux molécules neutres lors de l'ionisation est souvent supérieure à leur potentiel d'ionisation entraînant la fragmentation de la molécule mère c'est-à-dire la rupture d'une ou plusieurs liaisons covalentes. Cela implique la formation d'ions ayant une masse inférieure à M .

Les molécules filles ainsi formées sont filtrées par l'analyseur quadripolaire selon leur rapport masse sur charge (m/z). Elles arrivent ensuite dans les détecteurs d'ions, une coupe de Faraday qui détecte le courant électrique généré par les ions ou un multiplicateur d'électrons basé sur l'émission d'électrons secondaires qui est utilisé afin d'augmenter la sensibilité. La coupe de Faraday détecte les ions chargés positivement en fonction de leurs abondances relatives. Les radicaux et les molécules neutres ne sont pas détectés. Le principe général d'un spectromètre de masse est schématisé sur la figure 2.6

Le spectromètre utilisé pour nos analyses est le modèle QMG 220 prisma plus, commercialisé par la société Pfeiffer Vacuum. Il est contrôlé par le logiciel Quadera. Les spectres de masses sont acquis de la masse 0 à 300 amu avec une vitesse de 200 ms/amu. Le mode d'acquisition utilisé produit des spectres de masse ayant un point unique par masse entière. Le profil des pics de masses n'est donc pas résolu et la résolution est estimée à une masse atomique.

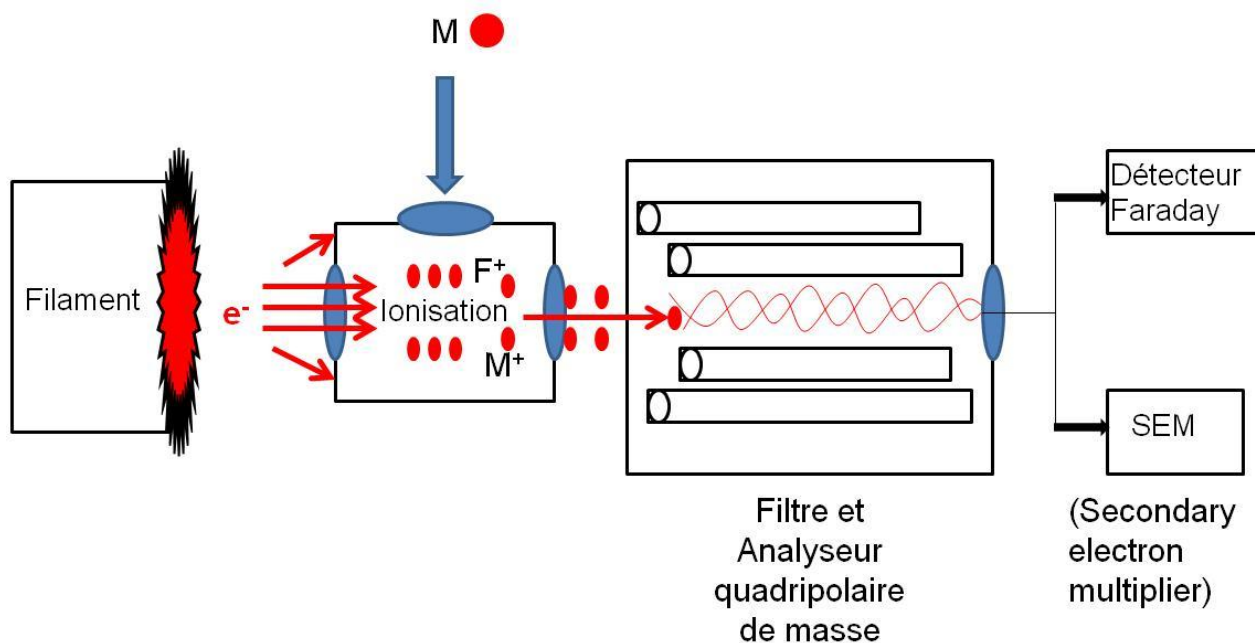


Figure 2.6 : Schéma représentant le principe général d'un spectromètre de masse quadripolaire.

2.1.2.5 Système interférométrique de mesure d'épaisseur.

2.1.2.5.1 Méthodologie

L'épaisseur des dépôts de glace sur la fenêtre peut être mesurée grâce à un système interférentiel composé d'un laser et d'une photodiode. Les photons issus du laser, dirigés vers le film de glace subissent une première réflexion à sa surface, puis une seconde à la surface de la fenêtre en Csl après la traversée du dépôt. A l'intérieur du film, ils peuvent subir plusieurs réflexions à chaque interface. Les photons réfléchis par la fenêtre parcourent alors une distance plus importante que ceux réfléchis par la surface du dépôt, ce qui conduit à la formation d'interférences. L'épaisseur du dépôt augmentant progressivement lors de sa formation et la différence de marche des faisceaux augmente elle aussi. L'intensité mesurée par la photodiode au cours de la croissance du film de glace présente donc un signal périodique. Chaque période correspond à une épaisseur qui peut être calculée grâce à la formule donnée par Brunetto *et al.* (2008) suivante :

$$e = \frac{\lambda}{2n \times \sqrt{1 - \left(\frac{\sin(i)}{n}\right)^2}} \quad (\text{Equation 2.1})$$

Où λ est la longueur d'onde du faisceau du laser He-Ne (632.8nm), n est l'indice de réfraction de la molécule à 632.8 nm, i est l'angle d'incidence du laser He-Ne sur le film de glaces ($i = 45^\circ$ dans notre cas). L'épaisseur équivalente à une frange en fonction de l'indice de réfraction, calculée pour un angle d'incidence de 45° est représentée sur la figure 2.7.

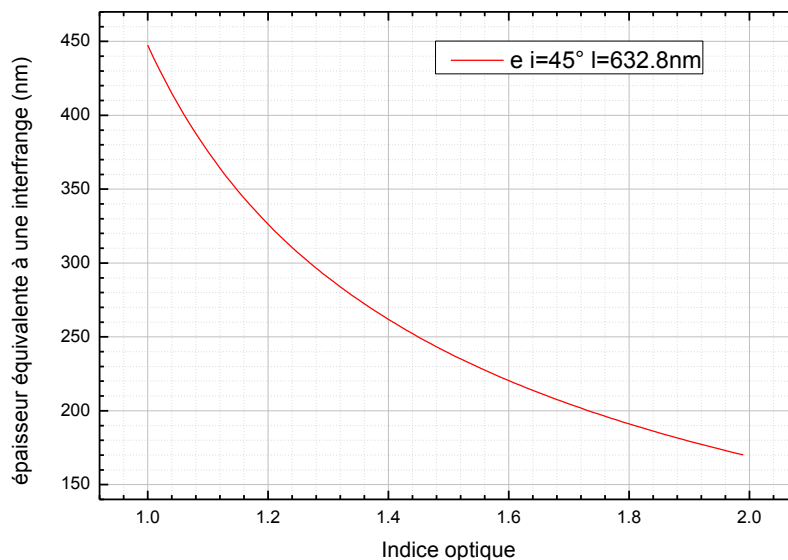


Figure 2.7 : Epaisseur de dépôt équivalente à une frange en fonction de l'indice optique pour un laser He-Ne et un angle d'incidence de 45° .

2.1.2.5.2 Mesures et caractérisation de la vitesse de dépôt des glaces pures

Nous avons vu précédemment que grâce au système interférentiel, nous pouvons mesurer l'épaisseur et donc la densité de colonne des films de glaces en fonction du temps. Pour trouver les densités de colonne à partir des épaisseurs, il faut connaître la valeur des masses volumiques des molécules. Les masses volumiques utilisées sont celles provenant d'une étude bibliographique présentée au chapitre 3. La vitesse de croissance des films de glace, exprimée $\text{molécules.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, peut donc également être mesurée. Deux paramètres contrôlent la vitesse de dépôt sur le dispositif expérimental OREGOC, à savoir :

- La pression de la molécule dans la rampe d'injection
- L'ouverture de la vanne micrométrique située à l'interface de l'enceinte cryogénique et la rampe d'injection.

Le tableau 2.1 regroupe les vitesses de dépôts associées aux conditions expérimentales d'injection. L'ammoniac (NH_3) et le formaldéhyde (H_2CO) sont absents de ce tableau. H_2CO gazeux étant issu de la décomposition thermique du polyoxyméthylène solide, uniquement des pressions faibles (de l'ordre de 3 mbar) sont utilisables pour cette molécule. Le NH_3 gazeux pouvant réagir à température ambiante avec le H_2CO et le CO_2 , une rampe d'injection spécifique à l'ammoniac, dont l'angle de dépôt par rapport à la fenêtre en Csl est différente de l'autre rampe a donc été utilisée. Les données concernant NH_3 et H_2CO ne sont donc pas comparables à celles des 6 autres molécules.

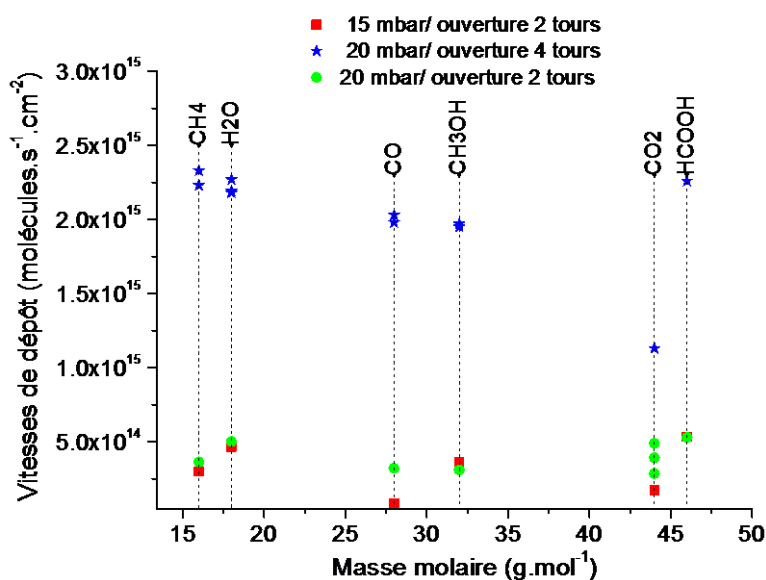


Figure 2.8 : Vitesse de dépôt des différentes molécules étudiées en fonction des conditions d'injection. NH_3 et H_2CO ne sont pas présentés.

Molécules	Pression partielle	Ouverture microvanne	Densité de colonne équiv. 1 frange	Période	Vitesse de dépôt
unités	mbar	tours	molécules.cm ⁻²	s	molecule.cm ⁻² .s ⁻¹
CH ₄	15	2	4.7 × 10 ¹⁷	1523	3.0 × 10 ¹⁴
	20	2		1288	3.7 × 10 ¹⁴
	20	4		202	2.3 × 10 ¹⁵
	20	4		211	2.2 × 10 ¹⁵
H ₂ O	15	2	8.8 × 10 ¹⁷	1876	4.7 × 10 ¹⁴
	20	2		1740	5.0 × 10 ¹⁴
	20	4		399	2.2 × 10 ¹⁵
	20	4		385	2.3 × 10 ¹⁵
	20	4		400	2.2 × 10 ¹⁵
CO ₂	15	2	4.6 × 10 ¹⁷	2598	1.8 × 10 ¹⁴
	20	2		1585	2.9 × 10 ¹⁴
	20	2		930	4.9 × 10 ¹⁴
	20	4		401	1.1 × 10 ¹⁵
	20	2		1160	3.9 × 10 ¹⁴
CH ₃ OH	15	2	5.3 × 10 ¹⁷	1463	3.7 × 10 ¹⁴
	20	2		1713	3.1 × 10 ¹⁴
	20	4		277	1.9 × 10 ¹⁵
	20	4		271	2.0 × 10 ¹⁵
CO	15	2	5.3 × 10 ¹⁷	6167	8.6 × 10 ¹³
	20	2		1638	3.2 × 10 ¹⁴
	20	4		266	2.0 × 10 ¹⁵
	20	4		260	2.0 × 10 ¹⁵
HCOOH	15	2	5.9 × 10 ¹⁷	1098	5.3 × 10 ¹⁴
	20	2		1106	5.3 × 10 ¹⁴
	20	4		106	5.5 × 10 ¹⁵
	20	4		205	2.9 × 10 ¹⁵

Tableau 2.1 : Vitesses de dépôts des molécules utilisées en fonction des conditions expérimentales d'injection.

La figure 2.8 représente la vitesse de dépôt des différentes molécules pour différentes conditions d'injection en fonction de leur masse molaire. D'après ces mesures, le paramètre auquel la vitesse de croissance des films de glace est le plus sensible est l'ouverture de la micro-vanne. En effet, pour une même pression dans la rampe d'injection (20 mbar), la vitesse de croissance des films de glace varie d'un facteur proche de 5 en fonction de l'ouverture de la micro-vanne (de 2 à 4 tours). Nous pouvons aussi remarquer que pour une même ouverture de la micro-vanne (2 tours), la vitesse de croissance des films

ne varie généralement pas de manière significative lorsque la pression en amont est modifiée de 15 à 20 mbar. Cela est cohérent avec la Loi de Poiseuille qui stipule que le débit dépend linéairement avec la différence de pression et de la puissance quatrième du rayon (ouverture de la vanne). D'autre part, nous remarquons sur la figure 2.8 que la vitesse de dépôt correspondant à une ouverture de la vanne d'injection de 2 tours semble ne pas dépendre de la masse molaire, contrairement à une ouverture de la vanne d'injection de 4 tours correspondant à des vitesses de dépôt plus élevées. Dans ce deuxième cas, à part HCOOH, il semble que la vitesse de dépôt diminue avec la masse molaire.

Ces calibrations sont nécessaires pour effectuer des dépôts de molécules reproductibles et contrôlés et elles ont été utilisées pour la réalisation des expérimentations présentées dans les chapitres suivants.

2.1.2.6 Synchronisation

Ainsi, nous avons vu que les trois systèmes d'analyse constituant le dispositif expérimental OREGOC sont :

- Le spectromètre à transformée de Fourier, qui permet l'étude de la phase solide de l'échantillon.
- Le spectromètre de masse, qui permet l'étude de la phase gazeuse émise lors du chauffage de l'échantillon.
- Le système interférentiel, qui permet de mesurer l'épaisseur des films solides déposés.

Les différentes analyses et la température des échantillons étudiés sont enregistrées en fonction du temps grâce à une interface développée sous Labview (National Instrument). Ainsi, cette synchronisation permet d'étudier toutes les variations temporelles et de corréler les différentes mesures effectuées simultanément. Par exemple, comme nous le verrons dans le chapitre 3, l'enregistrement simultané des interférences et des spectres infrarouges nous a permis de calculer l'intensité des bandes infrarouges. Les figures 2.9 et 2.10 illustrent cette synchronisation lors de l'acquisition des spectres infrarouges : la figure 2.9 est associée au schéma 2.3 pour une expérimentation liée à la mesure des intensités de bandes infrarouges d'une glace (Chapitre 3) et la figure 2.10 est associée au schéma 2.2 pour une expérimentation liée à la synthèse des analogues à la matière organique cométaire (Chapitre 5). Ainsi, grâce à cette interface développée sous Labview, un spectre infrarouge est associé à la fois à un temps, une température et/ou un spectre de masse et/ou à un signal lié à la mesure des interférences.

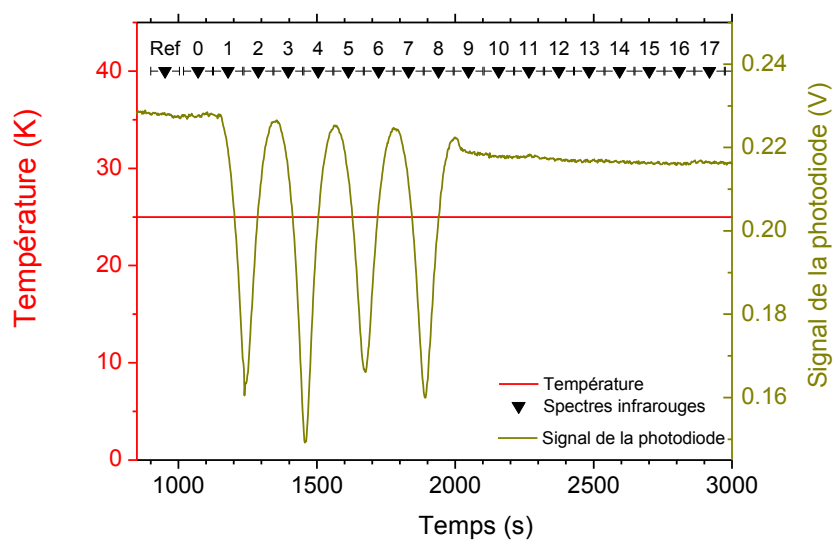


Figure 2.9 : Variation temporelle de la température mesurée par le thermocouple Chromel-Au/Fe (en rouge), et du signal de la photodiode (en vert olive). Les triangles noirs représentent l'acquisition de chaque spectre infrarouge. Dans le cas présent, la température était constante et égale à 25 K ; Cette figure correspond à la mesure des intensités de bandes infrarouges d'une glace.

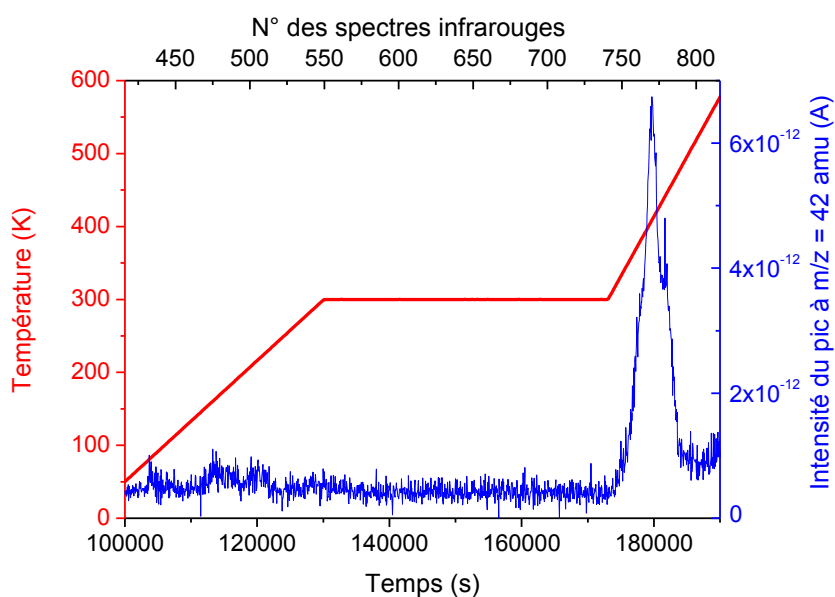


Figure 2.10 : Variation temporelle de la température donnée par le thermocouple Chromel-Au/Fe (en rouge) et du courant ionique correspondant à $m/z = 42$ (en bleu) dans le cas de la synthèse d'un analogue potentiel à la matière organique cométaire. Le numéro du spectre infrarouge associé à chacune des mesures est indiqué (échelle supérieure).

2.1.3 Les sources de photons

Pour simuler le rayonnement ultraviolet présent dans les différents milieux astrophysiques et initier une photochimie dans les glaces, deux types de lampes VUV (Vacuum UltraViolet) différentes ont été utilisées. Pour les deux types de lampes, l'émission provient d'un plasma créé dans un mélange de gaz contenant de l'hydrogène. La première lampe a été construite au laboratoire et le plasma alimenté par 2% de H₂ dans He est entretenu par une décharge micro-onde. Le spectre d'émission dans le domaine VUV de cette lampe s'étend typiquement de 115 à 160 nm. La seconde lampe est commerciale (E-lux 121 de la société Optimare Analytics) et son plasma est créé par impact d'un faisceau d'électrons dans une ampoule de gaz d'hydrogène. Elle est censée être monochromatique et n'émettre des photons que dans la raie Lyman α de l'hydrogène atomique.

Il faut noter que, concernant les différentes grandeurs liées à l'émission de la lampe, nous avons utilisé le vocabulaire recommandé par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). Ce vocabulaire est présenté dans l'annexe 1. En particulier, le mot « flux », qui est souvent utilisé pour désigner des grandeurs différentes, ne sera utilisé que pour une grandeur dont l'unité est un nombre de photons par unité de temps.

2.1.3.1 Lampe micro-ondes

Les photons émis par cette lampe sont issus d'un plasma créé dans un mélange de gaz composé de 2% d'hydrogène dans d'hélium (Okabe 1964 ; Davis & Braun 1968 ; Es sebbar *et al.* 2015). Le plasma est localisé dans un tube en quartz placé à l'intérieur d'une cavité micro-ondes de type surfatron possédant une antenne réglable et qui est refroidit continuellement avec de l'eau froide et de l'air. Le surfatron est alimenté par un générateur micro-onde. Au cours de ce travail deux générateurs micro-ondes ont été utilisés : le premier (Sairem) a une fréquence de 2450 MHz, une puissance maximale fournie de 300 W et permet de mesurer la puissance injectée et la puissance réfléchie. L'autre générateur (Somelec) délivre des micro-ondes de fréquence égale à 2450 MHz avec une puissance réglable entre 20 et 100 W.

Le réglage de l'antenne de la cavité et de la position du tube interne du surfatron permet d'optimiser la puissance des micro-ondes transmises au plasma. En pratique, le réglage se réalise en minimisant les fuites micro-ondes ainsi que la puissance réfléchie. La figure 2.11 présente une photographie de cette lampe et la figure 2.12 le schéma associé.

De précédentes études de Bouilloud *et al.* (2012), Chen *et al.* (2014) et Es sebbar *et al.* (2015) ont montré que le spectre d'émission ainsi que l'irradiance émise varient en fonction de très nombreux paramètres : pression de gaz, débit de gaz, nature du gaz et puissance injectée. Afin de réaliser des expérimentations reproductibles et dans des conditions bien choisies, l'ensemble des paramètres doit être contrôlé. Un résumé de

l'étude que j'ai réalisée durant mon stage de Master 2 sur les conditions optimales d'utilisation de la lampe micro-ondes est présenté dans l'annexe 4. Les conditions optimales d'utilisation de la lampe micro-ondes alimenté par 2% de H_2 dans He sont de 20 sccm pour le débit de gaz injecté correspondant à une pression d'environ 4 mbar, et 100-200W pour la puissance injectée.

Le débit de gaz est piloté par un contrôleur de débit massique (ou Mass Flow Controller - MFC) de marque MKS avec une capacité maximale de 50 sccm (standard cubic centimeters per minute) en amont de la lampe (voir Figure 2.11). Un capteur de pression « Baratron » est installé directement en aval de ce contrôleur de débit massique. L'ensemble de la lampe est pompé par une pompe Varian Lexington et un autre capteur de pression Varian Turbo-V-81-AG est placé en aval de la lampe.

Un hublot sépare la lampe de l'échantillon à photolyser. Il est placé dans un porte hublot métallique connecté avec le tube en quartz et est constitué soit de MgF_2 , soit de CaF_2 . Ces deux matériaux ont une bonne transmission dans l'UV lointain. Le MgF_2 transmet les longueurs d'onde supérieures à 115 nm alors que le CaF_2 ne transmet que celles supérieures à 123 nm et coupe donc le Lyman α . Les courbes de transmission de ces deux matériaux sont présentées dans l'annexe 3.

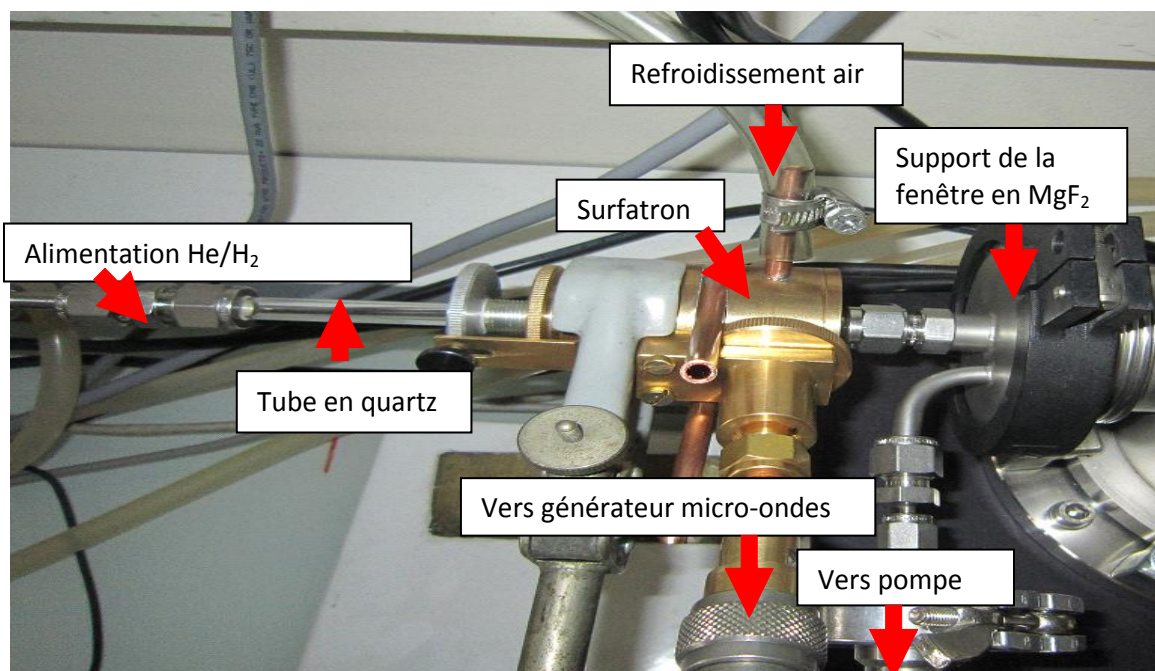


Figure 2.11 : Photographie présentant une vue générale de la lampe dont le plasma d'hydrogène est entretenu par une décharge micro-onde.

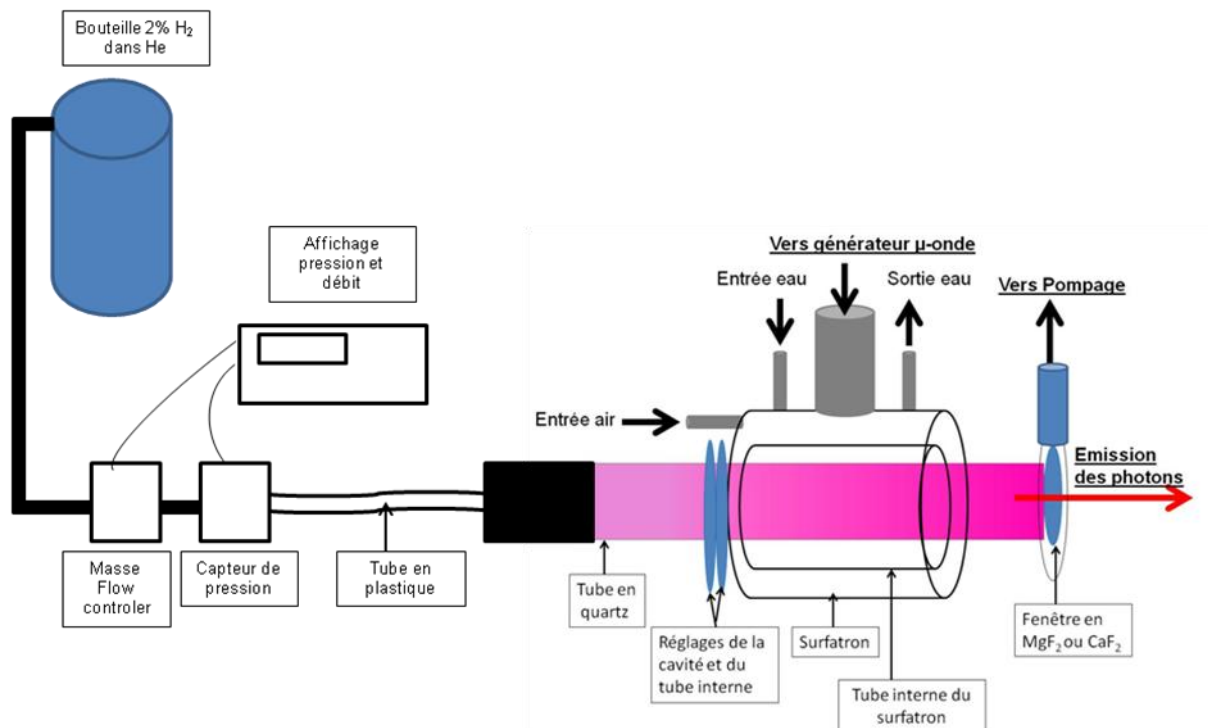


Figure 2.12 : Schéma représentant l'agencement général de la lampe dont le plasma d'hydrogène est entretenu par une décharge micro-onde.

La figure 2.13 présente un spectre d'émission caractéristique de la lampe micro-ondes équipée d'une lentille en MgF_2 à son extrémité. Ce spectre a été mesuré avec le spectromètre VUV décrit dans l'annexe 2. Ce spectre d'émission est polychromatique : il présente une bande à 121.6 nm, qui correspond à l'émission de la raie Lyman α de l'hydrogène atomique et une large bande dont l'intensité maximale est située à 160 nm, qui correspond à l'émission de l'hydrogène moléculaire. D'autres bandes d'émission dues à la contamination résiduelle sont également présentes dans ce spectre. Les espèces sources de ces émissions sont regroupées dans le tableau 2.2 ainsi que les longueurs d'ondes associées (Es sebbar et al. 2015). L'intégrale de la bande d'émission à la longueur d'onde du Lyman α ne représente que 10% environ de celle de la totalité du spectre.

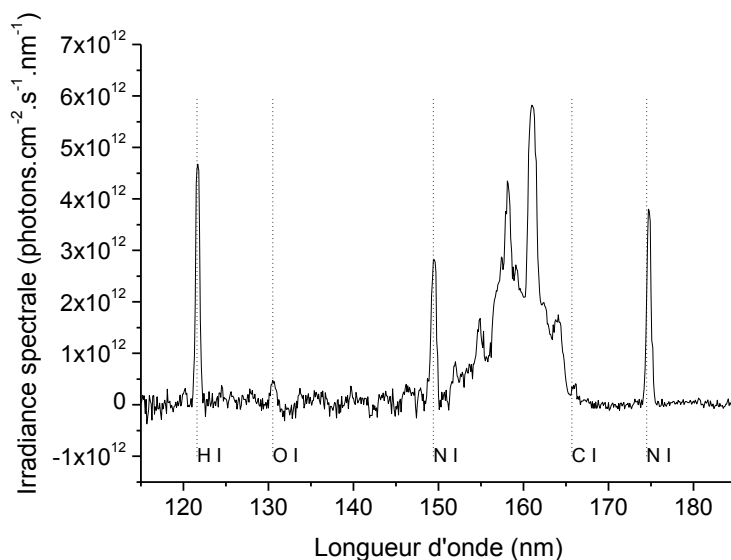


Figure 2.13: Irradiance spectrale de la lampe micro-onde équipée d’une lentille en MgF_2 . L’irradiance a été mesurée par actinométrie $\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$ et est de $3.8 \times 10^{13} \text{ photons. cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Ce spectre a été acquis dans les conditions suivantes : pression de gaz $\text{H}_2/\text{He} = 4 \text{ mbar}$, débit de gaz $\text{H}_2/\text{He} = 20 \text{ SCCM}$, puissance micro-onde fournie = 100W.

Espèce excitée	Longueur d’onde (nm)
H I	121.6
O I	130.5
N I	149.4
C I	165.7
N I	174.5
H_2	150-170

Tableau 2.2 : Longueurs d’onde d’émission de l’hydrogène atomique et moléculaire ainsi que celles associées à certaines espèces excitées contenue dans l’atmosphère résiduelle (Es sebbar et al. 2015).

La lampe micro-ondes décrite plus haut peut également être surmontée d’un hublot à faces parallèles en CaF_2 . Ce matériau coupe la longueur d’onde du lyman α à 121.6 nm et ne transmet que celles supérieures à 123 nm. La figure 2.14 nous montre le spectre d’émission d’une lampe micro-ondes surmontée d’un hublot en CaF_2 , qui est également polychromatique. Ce spectre présente donc l’émission associée à l’hydrogène moléculaire dont l’intensité la plus élevée est à 160 nm et les mêmes bandes d’émission liées à la contamination atmosphérique résiduelle précédemment décrites.

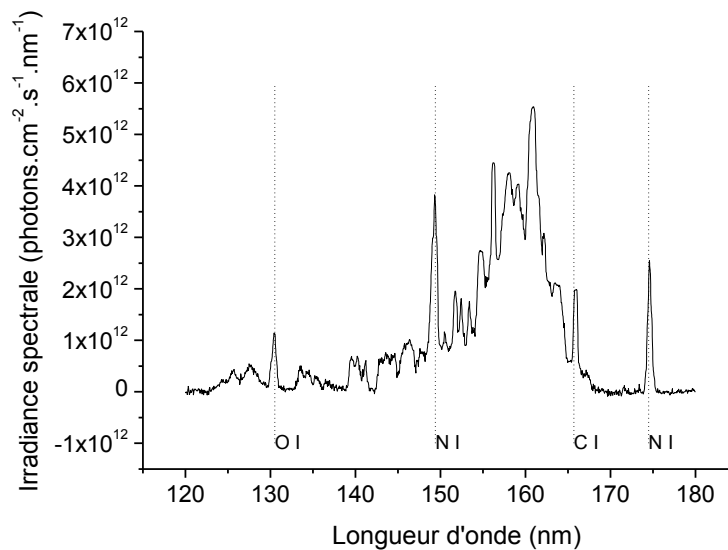


Figure 2.14 : Irradiance spectrale de la lampe micro-ondes polychromatique avec l'utilisation d'un hublot en CaF_2 . L'irradiance mesurée par actinométrie $\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$ est de 5.4×10^{13} photons. $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Ce spectre a été acquis dans les conditions suivantes : débit de gaz H_2/He = 20 SCCM, pression de gaz H_2/He = 4 mbar, puissance micro-onde fournie = 200W, puissance réfléchie = 1W.

2.1.3.2 La lampe E-lux

La lampe E-lux 121 est une source commerciale de photons à la longueur d'onde du Lyman α à 121.6 nm (10.2 eV). D'après la documentation commerciale, cette source doit être monochromatique. Elle est composée de 3 éléments :

- La lampe, émettrice de photons,
- D'un générateur électrique pour l'alimenter,
- D'un système optique pour focaliser le faisceau VUV sur l'échantillon.

L'agencement général est présenté sur la figure 2.15. La technologie de la source de photons est basée sur l'excitation d'un mélange $\text{H}_2\text{-Ne}$ à hautes pressions par un faisceau d'électrons de basses énergies. Les électrons sont alors stoppés par les molécules de gaz sur de très courtes distances. Un plasma qui émet des photons VUV est alors créé. Les photons produits traversent une fenêtre en MgF_2 . Le faisceau étant fortement divergent, cette lampe est couplée à un système optique permettant de focaliser les photons sur l'échantillon. Ce système optique est composé d'un miroir ellipsoïdal, qui est un substrat Cuivre Oxygène de haute pureté (OFC) de 50 mm de diamètre avec une distance focale de 160 mm. Sa surface réfléchissante est constituée d'une couche de Al/MgF_2 . Ce miroir est placé dans une enceinte en aluminium, sous vide. Son alignement est réglable grâce à deux rotations autour d'axes perpendiculaires pour choisir la direction du faisceau. La lampe est alimentée par un générateur piloté par un logiciel qui contrôle le mode d'émission souhaité. Dans notre cas le mode continu est utilisé avec une valeur de consigne de 4 μA pour l'intensité du courant.

Dans ce cas, plus de 35% du flux d'électrons est converti en photons VUV. Le refroidissement par l'air ambiant suffit pour refroidir la lampe.

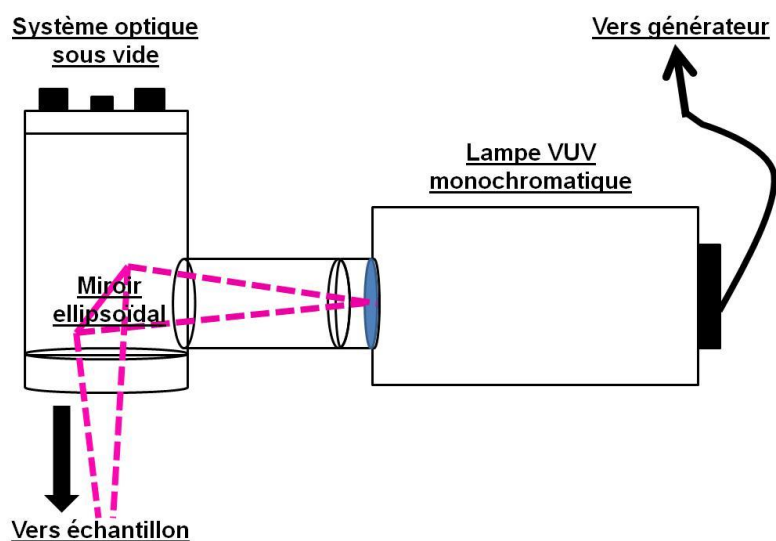


Figure 2.15 : Agencement général de la lampe E-lux supposée monochromatique

La figure 2.16 présente le spectre d'émission de la lampe E-lux que nous avons mesuré. Le spectre d'émission présente deux bandes : la plus intense correspond à la raie Lyman α de l'hydrogène atomique à 121.6 nm et l'autre correspond à l'émission du Xénon à 147 nm. La lampe E-lux n'est donc pas monochromatique et la présence de la bande d'émission du Xénon n'est pas expliquée.

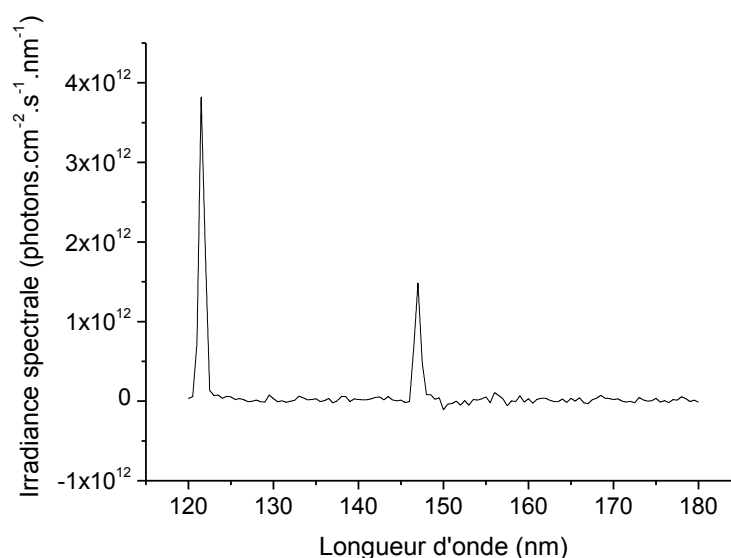


Figure 2.16 : Irradiance spectrale de la lampe E-lux présentant les émissions de l'hydrogène atomique à 121.6nm et du xénon à 147 nm. L'irradiance a été mesurée par actinométrie $O_2 \rightarrow O_3$ et est de 5.5×10^{12} photons. $cm^{-2}.s^{-1}$.

2.2 Photochimie et actinométrie

Une partie notable de cette thèse est consacrée à l'étude de la photochimie. Je présente aussi quelques principes généraux de la photochimie qui s'appliqueront non seulement à la mesure de l'irradiance des lampes photochimiques mais aussi à la mesure de rendements quantiques.

2.2.1 Principe de la photochimie

La photochimie est l'étude des réactions induites par les photons. En effet, lorsqu'une molécule absorbe un photon, cette dernière est emmenée dans un état électronique excité. Le photon peut alors fournir l'énergie nécessaire pour surmonter la barrière de potentiel (énergie d'activation) associée à sa fragmentation et la production de fragments.

L'énergie associée à un photon de longueur d'onde λ (en m) ou de fréquence ν (en Hz) est :

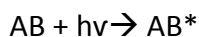
$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

Où h est la constante de Planck (6.63×10^{-34} J.s), c la vitesse de la lumière (m.s^{-1}).

2.2.2 Photolyse

2.2.2.1 Rendements quantiques

La première étape d'un processus photolytique est l'absorption d'un photon schématisée selon :



Où AB^* représente la molécule AB dans un état électronique excité et $h\nu$ un photon absorbé lors de la transition électronique. Une fois excitée, la molécule évolue, entre autres, en retournant à l'état fondamental par émission d'un photon (luminescence), en induisant une réaction avec une autre molécule, en se ionisant (photoionisation) ou encore en provoquant la rupture de liaisons chimiques (photodissociation) comme le montre la figure 2.17.

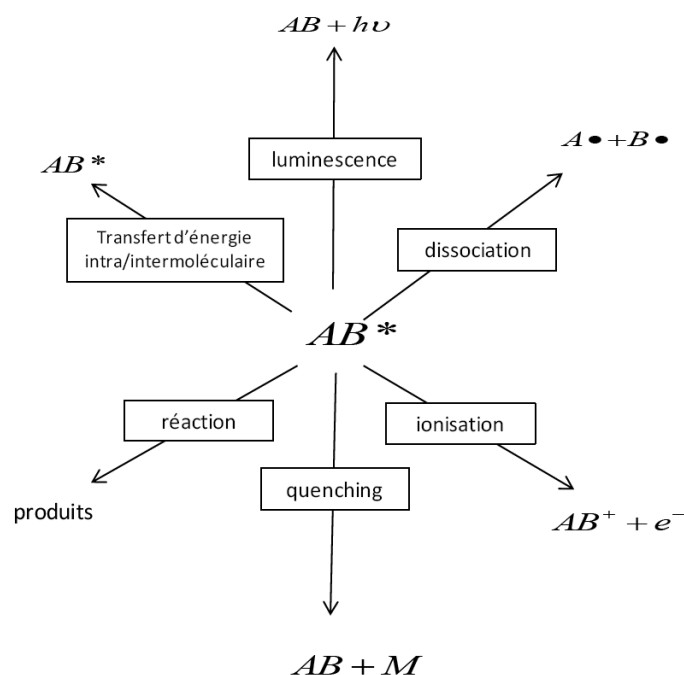


Figure 2.17 : Différents processus d'évolution de la molécule AB^* excitée (cours de B. Aumont, Master 2, SGE Air)

Le rendement quantique primaire de production ϕ_i (molécule.photon⁻¹) est défini comme étant :

$$\phi_i = \frac{\text{nombre de molécules évoluant selon un des processus cités ci-dessus}}{\text{nombre de photons total absorbés}} \quad (\text{Equation 2.2})$$

La notion de rendement quantique de production d'un photoproduit est une notion importante dans la compréhension des mécanismes photolytiques. Si un photoproduit est formé pour chaque photon absorbé, le rendement quantique est alors égal à 1. Cela sous-entend que la molécule excitée n'a évolué que suivant un seul processus pour donner le photoproduit considéré. Si plusieurs processus rentrent en jeu dans la perte du surplus d'énergie d'une molécule excitée, le rendement quantique primaire est la somme des rendements quantiques associés à chacune des transformations. Le rendement quantique de destruction du réactif peut aussi être défini.

2.2.2.2 Photolyse et transfert radiatif.

La photolyse est un processus majeur dans la chimie des glaces interstellaires. Elle n'est possible que si l'énergie du photon absorbé est supérieure ou égale à l'énergie de la liaison rompue. Néanmoins, l'irradiation d'une molécule par des photons d'énergie supérieure aux énergies de liaison ne conduit pas forcément à une absorption. Il faut aussi

considérer la section efficace d'absorption du photon à une longueur d'onde donnée par la molécule qui est communément notée σ_λ en cm^2 .

Quand la lumière interagit avec la matière, les photons peuvent être absorbés, diffusés, réfléchis ou simplement transmis. Notre étude se focalisera sur le processus d'absorption. Considérons alors un rayonnement électromagnétique d'irradiance spectrale I_0 ($\text{ph.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{nm}^{-1}$) incident sur un dépôt homogène de film de glace qui est un milieu absorbant (Figure 2.18). L'annexe A1.1 précise la signification de l'irradiance spectrale selon l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry).

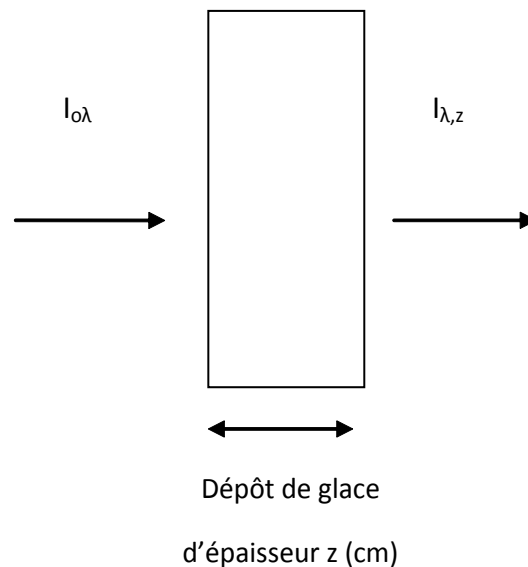


Figure 2.18: Schéma illustrant la transmission et l'absorption d'une irradiance spectrale incidente I_0 lors de la traversée d'un dépôt de glace d'épaisseur z .

La loi de Beer Lambert qui établit une relation entre l'absorption de la lumière et les propriétés du milieu qu'elle traverse s'écrit alors :

$$I_{\lambda,z} = I_{0\lambda} \times e^{-\sigma_\lambda \times n \times z} \text{ (Equation 2.3)}$$

Avec $I_{0\lambda}$ l'irradiance spectrale ($\text{photons.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{nm}^{-1}$) de la lumière incidente, $I_{\lambda,z}$ l'irradiance spectrale ($\text{photons.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{nm}^{-1}$) de la lumière transmise, σ_λ la section efficace d'absorption de la glace (cm^2), n la densité volumique du dépôt (molécules.cm^{-3}) et z l'épaisseur de la glace déposée (cm).

La fraction de l'irradiance spectrale transmise, appelée la transmission, est alors égale à :

$$\frac{I_{\lambda,z}}{I_{0\lambda}} = e^{-\sigma_\lambda \times n \times z} \text{ (Equation 2.4)}$$

Si la diffusion et la réflexion sont négligées, la fraction de l'irradiance spectrale absorbée, appelée absorption, est l'irradiance spectrale incidente moins celle qui est transmise et est égale à :

$$Abs_{\lambda,z} = 1 - \frac{I_{\lambda,z}}{I_{0\lambda}} = 1 - e^{-\sigma_{\lambda} \times n \times z} = 1 - e^{-\sigma_{\lambda} \times N} \text{ (Equation 2.5)}$$

avec, $N = n \times z$ la densité de colonne en molécules.cm⁻².

Connaissant la section efficace d'absorption en fonction de la longueur d'onde et la densité de colonne déposée, l'absorption peut donc être facilement calculée.

Une grandeur essentielle à la photochimie est le nombre de photons absorbés. En suivant les mêmes hypothèses que précédemment, le nombre de photons absorbés par unité de temps et de surface quel que soit la longueur d'onde est égal à :

$$\int (I_{0\lambda} - I_{\lambda,z}) \cdot d\lambda = \int I_{0\lambda} (1 - e^{-\sigma_{\lambda} \times N}) d\lambda \text{ (Equation 2.6)}$$

Pour un dépôt optiquement mince, c'est-à-dire pour lequel le produit $\sigma_{\lambda} \times N$ est proche de zéro, l'exponentielle de l'expression précédente peut être approximée par son développement limité. Dans ce cas, le nombre de photons absorbé par unité de temps et de surface quelle que soit la longueur d'onde est égal à :

$$\int (I_{0\lambda} - I_{\lambda,z}) \cdot d\lambda = \int I_{0\lambda} \times \sigma_{\lambda} \times N \times d\lambda \text{ (Equation 2.7)}$$

Au contraire, pour un dépôt optiquement épais, c'est-à-dire pour lequel le produit $\sigma_{\lambda} \times N$ est très grand, l'exponentielle tend vers 0. Dans ce deuxième cas, le nombre de photons absorbé par unité de temps et de surface quelle que soit la longueur d'onde est simplement égal à l'intégrale sur les longueurs d'onde de l'irradiance spectrale incidente, c'est-à-dire :

$$\int (I_{0\lambda} - I_{\lambda,z}) \cdot d\lambda = \int I_{0\lambda} \cdot d\lambda \text{ (Équation 2.8).}$$

2.2.2.3 Vitesse de réaction et constante de photolyse

Considérons la réaction $AB \rightarrow AB^*$. D'après la loi de Stark-Einstein, le nombre de molécules effectuant une transition $AB \rightarrow AB^*$ par unité de temps et de surface est égale au nombre de photons absorbés par unité de temps et de surface. La vitesse de transformation $AB \rightarrow AB^*$ est donc directement liée au nombre de photons absorbés par unité de temps et de surface que nous venons de déterminer (Equation 2.6). Cette vitesse s'exprime donc selon :

$$v = \frac{d N_{AB^*}}{dt} = \int I_{0\lambda} (1 - e^{-\sigma_{\lambda} \times N_{AB}}) d\lambda \text{ (Équation 2.9)}$$

Seule une fraction ϕ_{λ} , appelée rendement quantique, des molécules excitées conduisent à la photodissociation. La vitesse de photolyse associée à la transformation globale $AB + h\nu \rightarrow A + B$ produisant des photo-fragments, peut donc s'écrire :

$$v = \frac{dN_A}{dt} = \int I_{0,\lambda} \times \Phi_{\lambda} \times (1 - e^{-\sigma_{\lambda} \times N_{AB}}) \times d\lambda \text{ (Équation 2.10)}$$

Dans cette dernière équation, $\frac{dN_A}{dt}$ représente le nombre d'espèce A produite par unité de temps et de surface. Nous pouvons noter qu'aucune hypothèse n'a été formulée pour obtenir cette équation 2.10, elle est donc générale et peut s'appliquer à tous les cas.

Dans le cas d'un dépôt optiquement mince, cette dernière expression peut se simplifier en :

$$v = \frac{dN_A}{dt} = N_{AB} \times \int I_{0,\lambda} \times \Phi_{\lambda} \times \sigma_{\lambda} \times d\lambda \text{ (Equation 2.11)}$$

La constante de photolyse, J en s^{-1} , peut alors être identifiée comme étant :

$$J = \int \sigma_{\lambda} \times I_{\lambda} \times \phi_{\lambda} \times d\lambda \text{ (Équation 2.12)}$$

Finalement, la vitesse de production des fragments lors de la photolyse d'un dépôt optiquement mince peut s'écrire :

$$v = \frac{dN_A}{dt} = N_{AB} \times J \text{ (Équation 2.13)}$$

Nous pouvons remarquer que le taux de photodissociation étant une valeur intégrée sur les longueurs d'ondes, il ne dépend pas de la longueur d'onde. Néanmoins, tous les paramètres nécessaires pour calculer le taux de photodissociation, la section efficace d'absorption, le rendement quantique de photolyse et l'irradiance spectrale dépendent de la longueur d'onde.

Au contraire, dans le cas d'un dépôt optiquement épais, l'équation 2.10 peut se simplifier en :

$$\frac{dN_A}{dt} = \int I_{0,\lambda} \times \Phi_{\lambda} \times d\lambda \text{ (Equation 2.14)}$$

2.2.3 Actinométrie

2.2.3.1 Principe et choix

Afin de mesurer l'irradiance incidente (en $\text{photons.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) sur l'échantillon pour les deux lampes VUV décrites plus haut, l'actinométrie chimique est la méthode que j'ai utilisée. Celle-ci consiste à photolyser une molécule simple (actinomètre) dont la photochimie est bien connue. L'évolution de la densité de colonne des photoproduits est alors suivie par spectrométrie infrarouge. Ces expériences d'actinométrie sont réalisées avec le dispositif expérimental OREGOC.

L'approche couramment utilisée en actinométrie est de supposer que le spectre d'émission de la lampe est monochromatique, ou que les différents paramètres qui

interviennent ne dépendent pas de la longueur d'onde (Gerakines *et al.* 2000 ; Cottin *et al.* 2003; Romanzin *et al.* 2010; Baratta *et al.* 2002). Dans ce cas l'équation 2.10, se simplifie en:

$$I_o = \frac{1}{\Phi_\lambda \times \text{Abs}_\lambda} \times \frac{dN}{dt} \text{ (Equation 2.15)}$$

Où, I_o est l'irradiance incidente (en $\text{photons.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$), Φ_λ et Abs_λ sont le rendement quantique de production du photoproduit et la fraction de l'irradiance absorbée par l'actinomètre à la longueur d'onde considérée et, $\frac{dN}{dt}$ est l'évolution temporelle de la densité de colonne du photoproduit (en $\text{molécules.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$).

Néanmoins, comme nous l'avons vu précédemment (partie 2.1.3), les lampes micro-ondes et E-lux que j'ai utilisées dans cette étude sont polychromatiques. Le spectre d'émission de la lampe doit donc être pris en compte lors du calcul de l'irradiance incidente. L'irradiance spectrale incidente, $I_{o\lambda}$ (en $\text{ph.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{nm}^{-1}$) est le produit de l'irradiance incidente I_o (en $\text{ph.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) et du spectre d'émission de la lampe $I_\lambda^{\text{relative}}$ (en nm^{-1}) préalablement normalisé à 1 ($\int I_\lambda^{\text{relative}} \times d\lambda = 1$). En introduisant, cette relation dans l'équation 2.10, nous montrons que l'irradiance incidente est égale à

$$v = \frac{dN_A}{dt} = I_o \times \int I_\lambda^{\text{relative}} \times \Phi_\lambda \times (1 - e^{-\sigma_\lambda \times N_{AB}}) \times d\lambda \text{ (Equation 2.16)}$$

Et que l'irradiance spectrale incidente peut s'écrire :

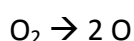
$$I_{o,\lambda} = \frac{dN_A}{dt} \times \frac{I_\lambda^{\text{relative}}}{\int I_\lambda^{\text{relative}} \times \Phi_\lambda \times \text{Abs}_\lambda \times d\lambda} \text{ (Equation 2.17)}$$

Nous pouvons remarquer que cette dernière équation a été récemment utilisée par Es sebbar *et al.* (2015) afin de caractériser une lampe micro-ondes très semblable à celle que j'ai utilisée. D'un point de vue méthodologique, nous pouvons noter que l'actinométrie donne accès à l'irradiance incidente et la spectroscopie VUV au spectre d'émission de la lampe. La réunion de ces deux techniques permet alors de calculer l'irradiance spectrale incidente sur les échantillons étudiés.

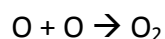
Nous avons utilisé l'oxygène (O_2) comme actinomètre. En effet, O_2 est fréquemment utilisé comme actinomètre dans la littérature (Gerakines *et al.* 2000 ; Baratta *et al.* 2002 ; Cottin *et al.* 2003) lors d'expériences similaires à celles menées avec le dispositif OREGOC. De plus, des mesures récentes ont permis de contraindre les valeurs (i) des rendements quantiques de production de O_3 lors de la photolyse en phase solide de O_2 (Fulvio *et al.* 2014), (ii) des sections efficaces d'absorption dans le domaine VUV de l'oxygène en phase solide (Cruz-Diaz *et al.* 2014) et (iii) de la section efficace intégrée de O_3 dans l'infrarouge en phase solide (Teolis *et al.* 2007). La photochimie d' O_2 en phase solide est donc particulièrement bien connue.

2.2.3.2 Photolyse et rendements quantiques de O_2

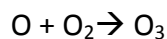
L'étape primaire de la photolyse de l'oxygène donne 2 atomes d'oxygène :



Ces atomes d'oxygène peuvent ensuite se recombiner entre eux pour redonner O₂ selon :



Ou réagir avec les molécules d'oxygène environnantes pour produire de l'ozone selon:



Pour calculer l'irradiance de la lampe, nous chercherons donc à quantifier la production d'ozone.

Le rendement quantique de O₂ → O₃ utilisée dans les précédentes publications est de 1.92. Cette valeur a été mesurée par (Groth 1937) en phase gazeuse et a été utilisée par Gerakines et al. (2000), Baratta et al. (2002) et Cottin et al. (2003). Cependant, Cottin et al. (2003) ont mesuré l'irradiance d'une lampe à la fois par actinométrie à l'oxygène mais aussi avec une photodiode calibrée. La comparaison des deux valeurs obtenues a permis de proposer une nouvelle valeur pour le produit entre rendement quantique et la section efficace intégrée de l'ozone : $8.4 \times 10^{-18} \text{ cm.photon}^{-1}$. Ayant utilisé une valeur de section efficace intégrée de O₃ gazeux de $1.4 \times 10^{-17} \text{ cm.molécules}^{-1}$ (Smith *et al.* 1985) (identique à celle mesurée récemment par Teolis *et al.* (2007) en phase solide), le rendement quantique de production de O₃ à partir de O₂ proposé par Cottin et al. (2003) est de 0.66. Cette valeur correspond à une moyenne sur l'ensemble du spectre d'émission de la lampe. Cette valeur semble en accord qualitatif avec les mesures récentes de Fulvio et al. (2014) en phase solide: $\Phi(122\text{nm}) = 0.44 \pm 0.16$ et $\Phi(160\text{nm}) = 0.87 \pm 0.30$. Dans notre étude, nous allons utiliser les valeurs données par Fulvio et al. (2014), à savoir :

- Pour la lampe micro-ondes surmontée d'une lentille en MgF₂ et la lampe E-lux, nous considérerons la variation en longueur du rendement quantique de O₃ lors de la photolyse de O₂. Nous utiliserons donc $\Phi(120\text{-}123\text{nm}) = 0.44 \pm 0.16$ et $\Phi(123 - 180\text{nm}) = 0.87 \pm 0.30$.
- Pour la lampe micro-ondes, équipée d'un hublot en CaF₂, la raie lyman α de l'hydrogène atomique n'est pas transmise. Dans ce cas, les photons incidents ont des longueurs d'ondes comprises en 125 et 165 nm (voir Figure 2.14) et nous utiliserons une valeur constante du rendement quantique de production de O₃ égale à $\Phi(123 - 160\text{nm}) = 0.87 \pm 0.30$.

2.2.3.3 Sections efficaces d'absorption de O₂ dans le domaine de l'ultraviolet du vide.

Nous présentons dans les parties suivantes le calcul de la fraction de l'irradiance absorbée de l'actinomètre O₂ qui requiert la connaissance des sections efficaces d'absorption d'O₂ solide dans le domaine VUV.

Seuls Cruz-Diaz et al. (2014) ont mesuré les sections efficaces d'absorption en fonction de la longueur d'onde. Mason et al. (2006) et Lu et al. (2008) donnent uniquement l'absorbance de O₂ en fonction de la longueur d'onde. L'absorbance mesurées par Mason et al. (2006) et Lu et al. (2008) sont converties en section efficace d'absorption en se calant sur

les mesures de sections efficaces faites par Cruz-Diaz et al. (2014) dans la gamme 122-123 nm. Toutes ces sections efficaces d'absorption sont représentées sur la figure 2.19. L'allure générale des trois spectres est quasiment identique mais un décalage est quand même observé pour le spectre donné par Cruz-Diaz et al. (2014). Cela pourrait être dû à production de O_3 par photolyse de O_2 durant l'acquisition du spectre. Néanmoins, les valeurs de Cruz-Diaz et al. (2014) étant accompagnées d'une erreur relative de 41%, les trois sections efficaces d'absorption semble être en bon accord et les mesures de Cruz-Diaz et al. (2014) sont retenues dans nos calculs.

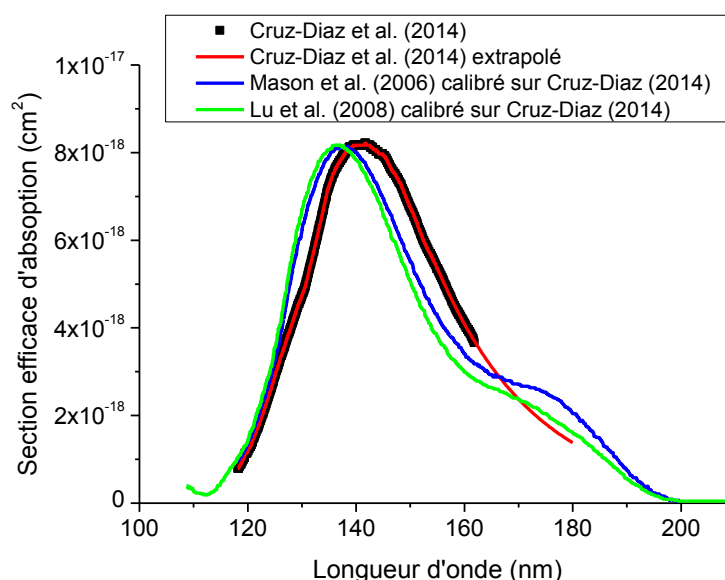


Figure 2.19 : Sections efficaces d'absorption de O_2 en fonction de la longueur d'onde. Mason et al. (2006) et Lu et al. (2008) ont mesurés uniquement l'absorbance de O_2 en fonction de la longueur d'onde. Celles-ci ont été calibrées sur les mesures de Cruz-Diaz et al. (2014) dans la gamme 122-123 nm.

2.2.3.4 Absorption par un film de O_2

Pour O_2 , la densité moléculaire n (molécules. cm^{-3}) peut être facilement calculée connaissant la densité du O_2 solide est de 1.22 g.cm^{-3} (Roux *et al.* 1980) et la masse molaire du O_2 est de 32 g.mol^{-1} . Sa valeur est de $2.4 \times 10^{22} \text{ molécules.cm}^{-3}$. L'oxygène moléculaire ne possédant pas de bande d'absorption dans l'infrarouge, la densité de colonne des films de O_2 est estimée par interférométrie. L'indice de réfraction dans le visible de l'oxygène solide est de 1.25 (Roux et al. 1980). Pour chaque actinométrie, un dépôt de O_2 équivalent à 12 franges d'interférences est photolysé. Nous pouvons déduire grâce à la figure 2.7 que l'épaisseur équivalente à une frange d'interférence est égale à 307 nm. Les dépôts réalisés ont donc une épaisseur de $3.684 \text{ }\mu\text{m}$, c'est-à-dire une densité de colonne de $8.5 \times 10^{18} \text{ molécules.cm}^{-2}$.

Pour toutes les actinométries réalisées avec O_2 , nous avons fait en sorte que toutes les conditions des dépôts du O_2 soient identiques (conditions d'injection, temps d'injection). Ainsi, nous considérerons que pour toutes les actinométries, les densités de colonne de O_2 déposées sont identiques.

Connaissant la densité de colonne et la section efficace d'absorption, nous pouvons déduire grâce à l'équation 2.5, l'absorption du film de O_2 . La figure 2.20 nous montre la variation de l'absorption de O_2 en fonction de la longueur d'onde. Cette figure révèle que sur la totalité de la gamme spectrale étudiée (de 120 à 170 nm), l'absorption est égale à 1. Cottin et al. (2003) a déjà démontré expérimentalement qu'au-delà d'une épaisseur de 1.750 μm , un film de O_2 solide absorbe totalement le flux de photons incident. Cette observation est confirmée par nos calculs dans cette étude. Dans ce cas, la fraction de l'irradiance absorbée est constante et égale à 1 sur l'ensemble des longueurs d'ondes considérées.

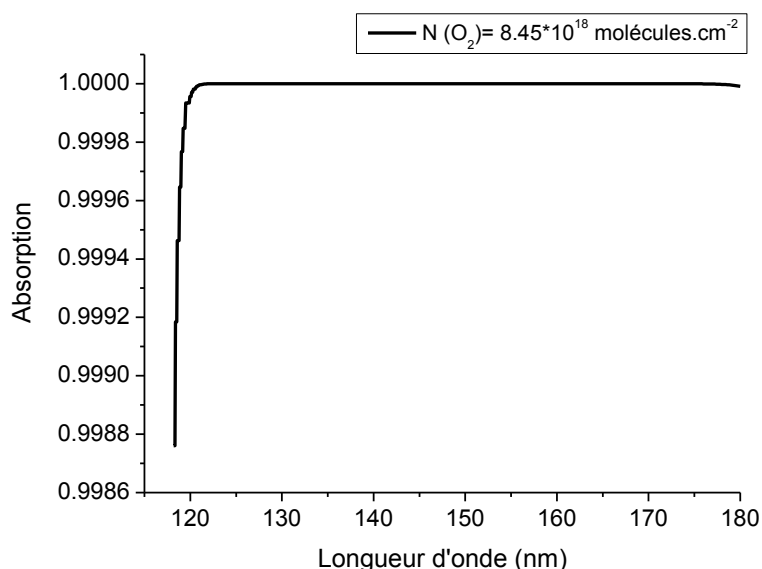


Figure 2.20: Fraction absorbée de l'irradiance spectrale en fonction de la longueur d'onde par un film de O_2 ayant une densité de colonne $N_{O_2} = 8.5 \times 10^{18}$ molécules.cm⁻².

2.2.3.5 Détermination de l'évolution temporelle de la densité de colonne de O_3

Le dernier paramètre à déterminer pour obtenir l'irradiance incidente sur les échantillons pour les deux lampes VUV est l'évolution temporelle de la densité de colonne de O_3 , photoproduit de O_2 . Durant la photolyse des films de O_2 , des spectres infrarouges de l'échantillon solide sont continuellement acquis. Afin de quantifier les produits de photolyse, nous nous intéresserons à la bande infrarouge la plus intense de O_3 située à 1040 cm^{-1} . La valeur de la section efficace intégrée de cette bande a été mesurée récemment par Teolis *et al.* (2007) en phase solide et est donnée dans le tableau 2.3 La densité de colonne des

photoproduits N (en molécules.cm⁻²) est obtenue en divisant l'intégrale de la bande infrarouge considérée par la section efficace intégrée, notée A, en cm.molécule⁻¹.

Molécules	Bandes caractéristiques (cm ⁻¹)	A (cm.molécules ⁻¹)	Références
O ₃	1040	1.4 x 10 ⁻¹⁷	(Teolis et al. 2007)

Tableau 2.3 : Sections efficaces intégrées utilisées pour quantifier le photoproduit O₃.

La densité de colonne d' O₃ peut alors être tracée en fonction du temps. Pour chaque actinométrie la pente de la droite obtenue correspond à $\frac{dN}{dt}$. Seuls les premiers points correspondant au début de la photolyse des actinomètres et présentant une évolution linéaire en fonction du temps ont été considérés pour ne prendre en compte que la réaction de photolyse primaire (O₂ → O₃) et ne pas être affecté par les réactions de photolyse secondaires. Des droites représentant la densité de colonne en fonction du temps sont représentées sur la figure 2.21.

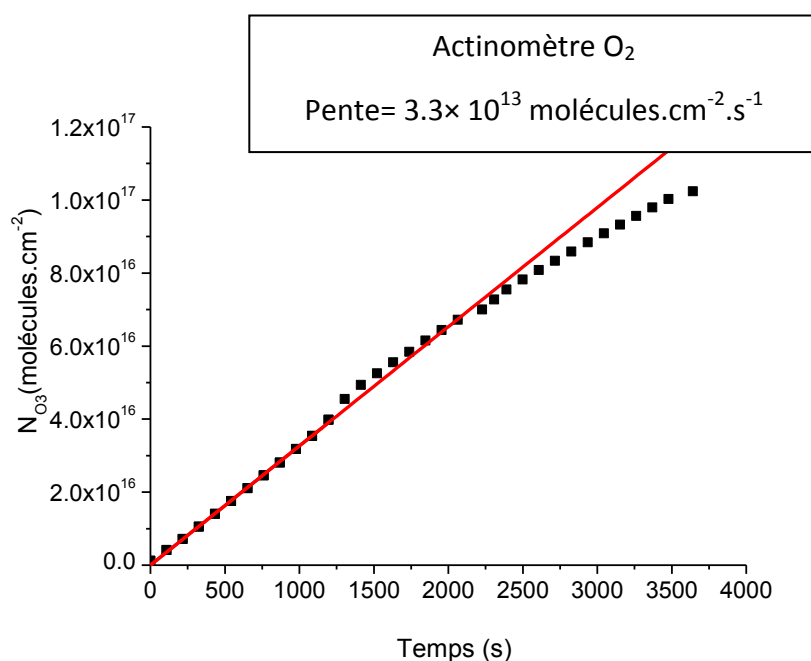


Figure 2.21: Densité de colonne de O₃ en fonction du temps de photolyse. Cette expérimentation correspond à la lampe micro-onde surmontée d'une lentille en MgF₂ dont le spectre VUV est présentée sur la figure 2.13.

Ainsi, en appliquant l'équation 2.16, nous pouvons déduire que l'irradiance incidente est de 3.8×10^{13} photons.cm⁻².s⁻¹, puis connaissant les spectres d'émission de la lampe

préalablement mesurés nous pouvons aussi en déduire l'irradiance spectrale incidente grâce à l'équation 2.17 (voir Figure 2.15).

2.3 Molécules et mélanges étudiées

2.3.1 Les huit molécules étudiées

Dans notre étude, huit molécules, à savoir l'eau, le méthanol, l'ammoniac, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, le méthane, l'acide formique et le formaldéhyde ont été utilisées tout au long de la thèse. Les fournisseurs et leur pureté sont listés ci-dessous :

- H_2O : ultrapur
- CH_3OH : Sigma-Aldrich, 99.9%
- CO : Air liquide 99.997%
- CO_2 : Air liquide 99.998%
- NH_3 : gaz, Air liquide 99.999%
- CH_4 : gaz, Air liquide, 99.995%
- HCOOH : Merck, > 99%
- H_2CO : Prolabo, 95%

L'eau, le méthanol et l'acide formique sont liquides à température ambiante. Le CO , CO_2 , NH_3 , CH_4 sont à l'état gazeux. Seul le POM, polymère du H_2CO est à l'état solide, sous la forme d'une poudre blanche.

Les espèces liquides et gazeuses sont injectées directement dans la rampe. Seul le polyoxyméthylène (POM), qui est sous la forme solide, connaît une autre procédure lors de son injection dans la rampe. En effet, il est nécessaire de chauffer ce polymère pour permettre sa décomposition et ainsi obtenir du H_2CO à l'état gazeux dans la rampe.

2.3.2 Mélanges classiques et spécifiques

Le mélange appelé « classique » dans cette thèse est un mélange composé d'eau, de méthanol et d'ammoniac dans des proportions $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{OH} : \text{NH}_3$ (10 : 1 : 1). Ce mélange est une approche classique pour les simulations en laboratoire et a déjà été étudié par différentes équipes dans la littérature. L'eau est le constituant majoritaire, la présence de CH_3OH apporte une source de carbone et la présence de NH_3 apporte une source d'azote.

Le mélange appelé « spécifique » dans cette thèse est un mélange dans lequel on rajoute du méthane au mélange classique pour étudier l'effet de cet ajout sur la chimie des glaces. Les proportions du mélange « spécifique » sont $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{OH} : \text{NH}_3 : \text{CH}_4$ (10 : 1 : 1 : 2). La proportion du méthane est deux fois plus élevée que celle du méthanol et de l'ammoniac pour permettre d'identifier clairement son influence.

3 Chapitre 3 Mesures des sections efficaces intégrées de 8 molécules à 25K.

Ce chapitre sera consacré à la présentation d'un article scientifique (Bouilloud et al. 2015), dont l'intitulé est « Bibliographic review and new measurements of the infrared band strengths of pure molecules at 25 K: H₂O, CO₂, CO, CH₄, NH₃, CH₃OH, HCOOH and H₂CO ». Cet article a été publié dans Monthly Notices of the Royal Astronomical Society 2015, 451, 2145-2160, doi: 10.1093/mnras/stv1021.

Dans le cadre de ce manuscrit de thèse, j'ai choisi de ne présenter qu'un résumé de la méthodologie et des principaux résultats, puis d'inclure l'article tel qu'il a été publié dans la partie 3.4.

3.1 Sections efficaces intégrées : Pourquoi ?

3.1.1 Intérêt des sections efficaces intégrées

De nombreuses molécules simples ont été détectées en phase solide dans différents environnements du milieu interstellaire et en particulier autour des étoiles jeunes (Young Stellar Objects ou YSOs en anglais). Ces détections ont été réalisées dans le domaine du moyen infrarouge (5000 – 500 cm⁻¹ ou 2 – 20 μm) grâce à des télescopes spatiaux en orbite tels que ISO (Infrared Space Observatory) et Spitzer. Autour des étoiles naissantes, la molécule la plus abondante en phase condensée est l'eau (H₂O). Parmi les autres molécules détectées, nous pouvons citer le dioxyde de carbone (CO₂), le monoxyde de carbone (CO), le méthane (CH₄), l'ammoniac (NH₃), le méthanol (CH₃OH), l'acide formique (HCOOH) et le formaldéhyde (H₂CO). La forme et la position des bandes d'absorption présentes dans les spectres infrarouges de divers objets ont permis ces identifications. Celles-ci sont présentées en particulier dans les articles suivants : Gibb et al. (2000) ; Gibb et al. (2004) ; Dartois (2005) ; Boogert et al. (2008), Pontoppidan et al. (2008), Oberg et al. (2008) et Bottinelli et al. (2010). La détermination des densités de colonnes, puis des abondances de ces molécules par rapport à celle de l'eau, nécessitent la connaissance des sections efficaces intégrées, aussi appelées forces de bandes, qui sont généralement notées A et qui s'expriment en cm.molécule⁻¹. Ce paramètre spectroscopique est nécessaire pour mesurer les densités de colonne des molécules identifiées dans les spectres infrarouges et il est utilisé aussi bien pour exploiter des spectres d'objets astrophysiques que des spectres issus d'expérimentations en laboratoire.

3.1.2 Définition

La définition des sections efficaces intégrées, ou forces de bandes, découle du transfert radiatif et donc de la loi de Beer Lambert:

$$I_t(\bar{\nu}) = I_0(\bar{\nu})e^{-\sigma(\bar{\nu})N} \text{ (Equation 3.1)}$$

Où $I_0(\bar{\nu})$ et $I_t(\bar{\nu})$ sont les irradiances spectrales incidentes et transmises qui dépendent du nombre d'onde ($\bar{\nu}$ en cm^{-1}), N est la densité de colonne (molécules.cm^{-2}) du film de glace considéré et $\sigma(\bar{\nu})$ la section efficace d'absorption (cm^2). L'équation 3.1 peut ainsi s'écrire:

$$\sigma(\bar{\nu}) = \frac{1}{N} \ln \left(\frac{I_0(\bar{\nu})}{I_t(\bar{\nu})} \right) = \frac{1}{N} \tau(\bar{\nu}) \text{ (Equation 3.2)}$$

où $\tau(\bar{\nu})$ est la densité optique pour un nombre d'onde donné $\bar{\nu}$ (cm^{-1}). Finalement l'équation 3.2 peut être intégrée pour une bande d'absorption considérée. Le résultat de cette intégration est la section efficace intégrée en cm.molécule^{-1} :

$$A = \frac{1}{N} \int \tau(\bar{\nu}) d\bar{\nu} = \int \sigma(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \text{ (Equation 3.3)}$$

Ainsi la section efficace intégrée est définie comme le quotient de l'intégrale d'une bande d'un spectre de densité optique $\int \tau(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$ (cm^{-1}) et la densité de colonne N de l'espèce (molécules.cm^{-2}).

3.1.3 Pourquoi remesurer les sections efficaces intégrées

Les sections efficaces intégrées de certaines des molécules détectées en phase condensée dans le milieu interstellaire ont déjà été mesurées à l'état solide à basse température. Parfois, pour une même bande, les valeurs peuvent être nombreuses et très différentes. Par exemple, pour la bande du CH_4 située à environ 3010 cm^{-1} (mode ν_3 de stretching), les valeurs varient entre $5.7 \times 10^{-18} \text{ cm.molécule}^{-1}$ (Hudgins et al. 1993) et $9.5 \times 10^{-18} \text{ cm.molécule}^{-1}$ (Mulas et al. 1998) (Tableau 6, partie 4.4 de l'article). Le cas de la bande située à 2342 cm^{-1} (mode ν_3 de stretching) du CO_2 peut aussi être cité (Tableau 4, partie 4.2 de l'article). En effet, la section efficace intégrée de cette bande varie de $7.6 \times 10^{-17} \text{ cm.molécule}^{-1}$ (Yamada & Person 1964) à $1.4 \times 10^{-16} \text{ cm.molécule}^{-1}$ (Hudgins et al. 1993). Pour ces deux bandes intenses, la dispersion est presque égale à un facteur 2. Pour des bandes de combinaison de faible intensité, cette dispersion peut quasiment atteindre un facteur 10. C'est le cas de la bande du CH_4 située à 4259 cm^{-1} (bande de combinaison $\nu_2 + \nu_3$) dont les valeurs de la section efficace intégrée varient entre 6.5×10^{-20} (Brunetto et al. 2008) et $4.5 \times 10^{-19} \text{ cm.molécule}^{-1}$ (Gerakines *et al.* 2005). Ces très fortes dispersions rendent difficile le choix d'une de ces valeurs dans les estimations des abondances de ces molécules.

Comme nous le verrons au paragraphe suivant, la mesure des sections efficaces d'absorption fait intervenir la masse volumique (g.cm^{-3}) et l'indice optique dans le domaine visible de la glace étudiée. La dispersion des valeurs des sections efficaces peut provenir en partie d'un choix erroné dans les valeurs des densités et des indices optiques. Par exemple d'Hendecourt & Allamandola (1986) et Hudgins et al. (1993), qui ont étudiés de nombreuses molécules, ont systématiquement supposé que la masse volumique de toutes les glaces, quelle que soit la molécule considérée, est de 1 g.cm^{-3} ce qui est une approximation grossière. D'autre part, les valeurs de l'indice optique utilisées ne sont pas mentionnées dans d'Hendecourt & Allamandola (1986).

La première étape de ce travail a donc été de compiler toutes les valeurs disponibles dans la littérature des sections efficaces intégrées ainsi que celles des grandeurs intrinsèques qui ont été utilisées pour les mesurer. La seconde étape a été d'effectuer une revue bibliographique concernant les mesures de densités et d'indices optiques. Ensuite, nous avons remesuré l'ensemble des sections efficaces intégrées en utilisant les valeurs de masses volumiques et d'indices optiques qui semblaient les plus appropriés. L'objectif de ce travail est de proposer les valeurs de sections efficaces intégrées qui nous semblent les plus pertinentes.

Nous présentons dans cet article une revue bibliographique exhaustive i) des masses volumiques et des indices optiques (partie 3 de l'article) ii) des sections efficaces intégrées de huit des molécules clairement détectées en phase solide sur les grains entourant les étoiles naissantes (H_2O , CO , CO_2 , CH_3OH , NH_3 , CH_4 , HCOOH et H_2CO) (partie 4 de l'article). Ensuite, les sections efficaces intégrées déterminées expérimentalement pour ces huit molécules dans le domaine $700 - 5000 \text{ cm}^{-1}$, sont mesurées et comparées à celles de la littérature (partie 4 de l'article).

3.2 Méthodologie sur les mesures des sections efficaces intégrées

La mesure des sections efficaces intégrées a été effectuée grâce au dispositif expérimental présenté au chapitre 2. Chaque molécule a été condensée sur une fenêtre en Csl maintenue à 25K. L'épaisseur et le spectre infrarouge du film de glace ont été mesurés simultanément pendant la croissance du film de glace.

3.2.1 Des interférences à la densité de colonne

Pour mesurer en laboratoire la section efficace intégrée, il faut connaître la densité de colonne du film de glace étudié. La technique interférométrique mise en place permet de mesurer des épaisseurs du film de glaces de quelques centaines de nanomètres lorsque l'indice optique dans le visible est connu (Chapitre 2, partie 2.1.2.5). Ensuite, si la masse volumique des molécules composant les films de glaces est aussi connue, la densité de colonne peut alors être calculée selon la formule :

$$N = \frac{e \times \rho \times N_a}{M} \text{ (Equation 3.4)}$$

Dans laquelle ρ est la masse volumique (g.cm^{-3}), M la masse molaire (g.mol^{-1}), N_a le nombre d'Avogadro ($\text{molécules.mol}^{-1}$) et e l'épaisseur du film de glace considéré (en cm). La figure 3.1 illustre cette méthodologie. La partie haute de la figure 3.1 présente le signal périodique mesuré par la photodiode pendant la croissance d'un film de CH_4 solide en fonction du temps. La période de ce signal est déterminée grâce à un ajustement périodique. Elle est ensuite convertie en épaisseur e (cm) puis en densité de colonne N (molécules.cm^{-2}) grâce à la connaissance de la masse volumique ρ de la glace de CH_4 (Equation 3.4 et partie 2.1.2.5).

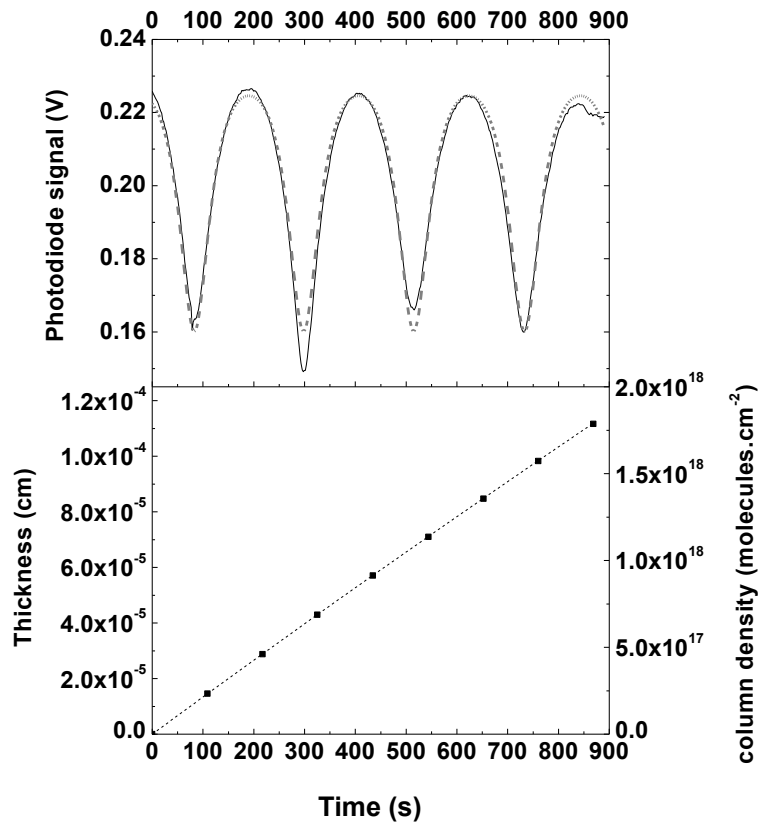


Figure 3.1 : En haut : Signal de la photodiode en fonction du temps durant le dépôt d'un film de glace de CH_4 .

La courbe continue est le signal observé et la courbe discontinue est l'ajustement aux mesures. En bas: épaisseur et densité de colonne calculées en utilisant un indice de réfraction de 1.34 et une masse volumique de 0.45 g.cm^{-3} .

3.2.2 L'intégrale d'une bande d'un spectre en absorbance

Les spectres infrarouges en transmission sont enregistrés en continu pendant la croissance du film de glace. A chaque instant, nous pouvons calculer l'intégrale de la densité optique pour une bande donnée, signature d'une molécule donnée après avoir défini une ligne de base et des bornes d'intégration. L'intégrale d'une bande (cm^{-1}) et la densité de colonne N de l'espèce déposée (molécules.cm^{-2}) étant donc connues en fonction du temps, la section efficace intégrée A (cm.molécule^{-1}) est donnée par la pente de la droite représentant l'intégrale d'une bande infrarouge en fonction de la densité de colonne (Equation 3.3 et Figure 3.2).

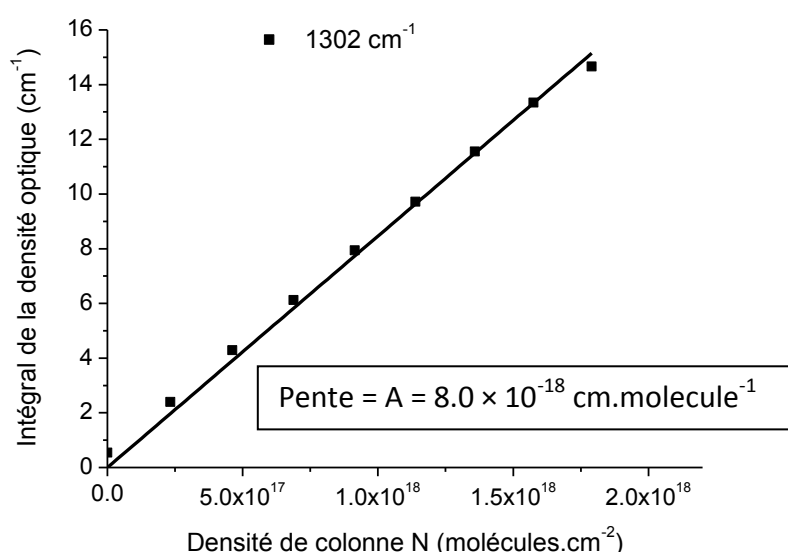


Figure 3.2 : Intégrale de la densité optique de la bande de CH_4 à 1302 cm^{-1} en fonction de la densité de colonne. Les points représentent les points expérimentaux, alors que la droite est un ajustement linéaire aux mesures. La pente de la droite est la section efficace intégrée.

3.3 Principaux résultats et applications astrophysiques

L'objectif principal de ce travail est de proposer des valeurs de sections efficaces intégrées qui nous semble les plus pertinentes. Elles pourront ensuite être utilisées pour déterminer les densités de colonnes des molécules détectées en phase solide tant dans les milieux astrophysiques que dans des simulations en laboratoire. Pour chacune des 8 molécules étudiées, les revues bibliographiques des masses volumiques et des indices optiques nous ont permis de déterminer les valeurs de ces deux paramètres nous permettant ensuite de déterminer les sections efficaces intégrées (partie 4 de l'article). Nos mesures sont accompagnées d'une incertitude estimée à 20%, due essentiellement à la correction de la ligne de base et au choix des bornes d'intégration des bandes infrarouges.

Afin de comparer les sections efficaces intégrées que nous avons mesurées avec celles présentes dans la littérature, nous devons appliquer une correction afin de prendre en compte les différentes valeurs de masse volumique qui ont été utilisées initialement. Les sections efficaces intégrées étant inversement proportionnelle à la masse volumique, nous avons donc utilisé la formule suivante pour normaliser les sections efficaces intégrées à la valeur de la masse volumique que nous avons utilisée :

$$A = A_{\text{littérature}} \times (\rho_{\text{littérature}} / \rho_{\text{conseillée}}) \text{ (Equation 3.5)}$$

Où A est la section efficace intégrée à comparer avec nos mesures, $A_{\text{littérature}}$ est la section efficace intégrée présente dans la littérature, $\rho_{\text{littérature}}$ est la masse volumique utilisée dans la littérature, $\rho_{\text{conseillée}}$ est la masse volumique que nous conseillons après l'analyse bibliographique.

Après cette correction de la masse volumique (quand nous avons pu la faire), la comparaison des sections efficaces intégrées que nous avons mesurées avec celles disponibles dans la littérature conduit aux conclusions suivantes :

Pour CO_2 , CO, CH_4 , NH_3 , il est possible de trouver dans la littérature des valeurs ayant une différence inférieure à 20% aux sections efficaces intégrées mesurées au cours de ce travail. Ces valeurs sont donc vraisemblablement correctes si l'on prend en compte une incertitude de 20 %. Nous pouvons remarquer que pour ces 4 molécules, les densités et les indices optiques sont bien connus par des mesures indépendantes.

La glace d'eau que nous avons étudiée est amorphe et poreuse. La porosité n'a pas pu être quantifiée et par conséquent, nous ne connaissons précisément ni la densité, ni l'indice optique dans le visible. Ainsi, comme la porosité a une influence sur les sections efficaces de la glace d'eau (Cholette et al. 2009), les valeurs que nous avons trouvées ne sont pas directement comparables avec celles qui ont déjà été déterminées sur une glace compacte. Nous pouvons toutefois noter que les différentes mesures effectuées sur la glace de H_2O compacte à basse température sont cohérentes entre elles et les valeurs de Hagen *et al.* (1981), qui sont communément employées, nous semblent très vraisemblables.

Pour les glaces de CH_3OH , H_2CO et HCOOH à basses températures, les densités et les indices optiques ne sont pas connues. Nous avons donc utilisé des estimations basées soit sur les valeurs de la phase liquide, soit sur des phases cristallines. Les sections efficaces que nous avons mesurées sont différentes de celles proposées dans la littérature. Il est important de souligner que les sections efficaces intégrées de H_2CO n'avaient été mesurées que dans l'eau (Schutte et al. 1993) et celles de HCOOH étaient basées sur la valeur en phase gazeuse (Schutte et al. 1999). Concernant CH_3OH , les sections efficaces intégrées que nous avons mesurées sont 40% plus faibles que celles disponibles dans la littérature. Dans le cas de CH_3OH , les valeurs utilisées pour la densité et l'indice ne semblent pas pouvoir être mise en cause et aucune explication convaincante n'a été trouvée pour expliquer la différence entre nos valeurs et celles publiées par Hudgins et al. (1993), d'Hendecourt & Allamandola (1986) et Palumbo et al. (1999). Pour ces trois molécules, des mesures de la densité et de l'indice optique dans le visible pourraient permettre de diminuer les incertitudes sur les sections efficaces intégrées.

Pour l'eau, le CH_3OH , H_2CO et HCOOH , d'autres investigations pourraient être entreprises pour avoir des valeurs de sections efficaces intégrées plus précises. Elles devraient inclure les mesures simultanées i) de l'indice optique dans le visible, ii) de la densité et iii) des spectres infrarouges. De telles mesures sont réalisables avec un système expérimental incluant :

i) Deux systèmes interférentiel (laser + photodiode) positionnés à des angles d'incidences différents pour mesurer l'indice optique et l'épaisseur du film de glace simultanément.

ii) Une microbalance à quartz pour déterminer la masse du film de glace afin d'en déduire sa masse volumique.

iii) Un spectromètre infrarouge.

Un tel système expérimental a déjà été utilisé par Wood & Roux (1982).

La principale implication astrophysique de ce travail concerne la mesure des densités de colonne, puis des abondances par rapport à l'eau, des molécules détectées en phase solide dans le milieu interstellaire. Boogert et al. (2008), Pontoppidan et al. (2008), Oberg et al. (2008) et Bottinelli et al. (2010) ont considéré certaines sections efficaces intégrées de la littérature pour calculer les densités de colonnes, puis les abondances par rapport à l'eau, autour des étoiles naissantes à partir des spectres acquis par le télescope Spitzer (Tableau 11 de l'article). Néanmoins, pour des nombreuses molécules, les sections efficaces intégrées utilisées sont celles mesurées en mélange dans l'eau. En effet, les sections efficaces intégrées peuvent dépendre de la matrice dans laquelle les molécules sont présentes (Kerkhof et al. 1999). Notre travail n'ayant été effectué que sur des molécules pures, nos mesures ne sont pas forcément directement comparables aux valeurs utilisées pour déterminer les densités de colonnes à partir des spectres infrarouges du milieu interstellaire. Quand des mesures relatives des sections efficaces intégrées dans des matrices d'eau sont faites dans la littérature à partir des mesures de sections efficaces intégrées de molécules pures (Kerkhof et al. 1999), nous avons tenté, de la même façon, de calibrer nos mesures de sections efficaces intégrées pures pour avoir les mesures effectuées dans des matrices d'eau.

- Pour l'eau, la valeur utilisée est celle mesurée par Hagen et al. (1981) qui nous semble la plus fiable dans le cas d'une glace amorphe compacte (non poreuse).

- Pour le CO_2 et le CO , les valeurs de sections efficaces intégrées utilisées sont celles mesurées à l'état condensé et pures (sans dilution dans l'eau). Ces valeurs ont donc été mesurées dans des conditions similaires à celles de notre travail et peuvent être directement comparés à nos mesures. Pour ces deux molécules, nos déterminations sont en accord avec les valeurs utilisées pour calculer les abondances de ces deux molécules dans les glaces observées dans le milieu interstellaire.

- Pour NH_3 et CH_3OH , les valeurs utilisées sont celles qui ont été mesurées dans l'eau par Kerkhof et al. (1999). Ces mesures ont été effectuées de manière relative par rapport aux valeurs des molécules pures. Pour le mode ν_2 (« umbrella ») de NH_3 pur, Kerkhof et al.

(1999) ont utilisé une valeur de $A = 1.7 \times 10^{-17}$ cm.molécule⁻¹ déterminée par Dhendecourt & Allamandola (1986) comme valeur de référence. Celle-ci est en très bon accord avec nos mesures. Les mesures de Kerkhof et al. (1999) concernant NH₃ piégé dans H₂O, qui sont utilisées pour calculer l'abondance de NH₃ dans le milieu interstellaire nous semble donc pertinentes. Pour le mode ν_8 (C-O stretching) de CH₃OH pur, Kerkhof et al. (1999) ont utilisé une valeur de $A = 1.8 \times 10^{-17}$ cm.molécule⁻¹ déterminée par Dhendecourt & Allamandola (1986) comme valeur de référence. Notre mesure est 40% plus faible. Il est donc possible que la section efficace intégrée utilisée pour calculer la densité de colonne de CH₃OH autour des étoiles naissantes soit surestimée de 40%. L'abondance de CH₃OH pourrait donc être actuellement sous-estimée de 40% dans ces environnements. Néanmoins, nous devons garder en mémoire que l'indice optique dans le visible utilisé pour calculer l'épaisseur des films de CH₃OH est celui de la phase liquide et que la masse volumique utilisée est celle d'une phase cristalline alors que la glace formée est très vraisemblablement amorphe. Des mesures complémentaires concernant l'indice optique dans le visible et la masse volumique de la glace amorphe de CH₃OH semble donc nécessaire pour déterminer de manière fiable l'abondance de CH₃OH solide dans le milieu interstellaire.

- Pour CH₄, H₂CO et HCOOH, les procédures utilisées pour mesurer les sections efficaces intégrées dans une glace d'eau ne permettent pas d'effectuer des comparaisons avec nos mesures. De nouvelles mesures des sections efficaces intégrées de ces 3 molécules dans la glace d'eau peuvent être recommandées.

3.4 Article

Bibliographic review and new measurements of the infrared band strengths of pure molecules at 25 K: H₂O, CO₂, CO, CH₄, NH₃, CH₃OH, HCOOH and H₂CO

M. Bouilloud,[★] N. Fray,[★] Y. Bénilan,[★] H. Cottin, M.-C. Gazeau and A. Jolly

Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), UMR CNRS 7583, Université Paris Est Créteil et Université Paris Diderot, Institut Pierre Simon Laplace, 61 Avenue du Général de Gaulle, F-94010 Créteil Cedex, France

Accepted 2015 May 6. Received 2015 May 5; in original form 2014 October 27

ABSTRACT

Infrared observations of the interstellar medium revealed the presence of several molecules in the solid phase such as H₂O, CO₂, CO, CH₄, NH₃, CH₃OH, H₂CO and HCOOH. Measurements of column densities and molecular abundances relative to water require the knowledge of infrared band strengths. We present a review of refractive indices at visible wavelengths, densities and infrared band strengths for all eight molecules. We also present new band strengths measured on icy films whose thicknesses have been determined using laser interference techniques. For CO₂, CO, CH₄ and NH₃, our measurements are in agreement with previous determinations taking into account an uncertainty of about 20 per cent. For H₂O ice films, the porosity and the density remain unreliable, leading to large uncertainties on the measured band strengths. Concerning amorphous CH₃OH, H₂CO and HCOOH, the densities and refractive indices are unknown leading to large uncertainties on the band strengths. However, we propose new values that are slightly different from previous determination. Our review and experimental work point out the most reliable band strengths for the eight studied molecules. For CH₄, CH₃OH, HCOOH and H₂CO, the band strengths used to calculate abundances in the ices of interstellar medium seem to be inaccurate, leading to some doubts on the determined values.

Key words: molecular data – methods: laboratory: molecular – methods: laboratory: solid state – ISM: abundances – infrared: ISM.

1 INTRODUCTION

Numerous simple molecules are present in the icy dust grain mantles in the different environments of the interstellar medium (ISM). The molecular composition of the condensed phase can be investigated using infrared spectroscopy. The access to the mid-infrared range, with infrared space telescopes such as *Infrared Space Observatory* (ISO) and *Spitzer*, allowed the detection and quantification of molecular components in icy grains. Around young stellar objects (YSOs), the presence of solid H₂O, CO, CO₂, CH₃OH, NH₃, CH₄, HCOOH and H₂CO has been revealed (Gibb et al. 2004; Dartois 2005; Boogert et al. 2008; Oberg et al. 2011). Positions and shapes of infrared bands are useful to constrain the nature of these ices (Pontoppidan et al. 2008). The column densities and the abundances of these molecules relative to water are retrieved using the infrared band strengths. The abundances relative to H₂O of CO₂ and CO are about 10 per cent and for CH₃OH, NH₃ and CH₄ only of a few per cent (Oberg et al. 2011). Boogert et al. (2008) have also

estimated the abundance relative to H₂O around a low-luminosity YSO for solid HCOOH (1–5 per cent) and H₂CO (6 per cent). The determination of these abundances is essential to investigate the chemical evolution of ices during star formation.

The infrared band strength, which is generally noted A (cm molecule^{−1}), is the key value to retrieve column densities and molecular abundances relative to water. A -values are mostly studied for gas phase molecules and there is a lack of information for the solid phase. This is also true for the optical indices (n) and the densities (ρ) of the solid phases, which are necessary to calculate the column densities N (molecules cm^{−2}) and the band strengths. It has already been shown by Brunetto et al. (2008) that some band strengths in the literature are suspicious. Moreover, many approximations in the calculations, generally related to the values of the optical indices and densities, make the determination sometimes doubtful. For examples, d'Hendecourt & Allamandola (1986) and Hudgins et al. (1993) have assumed a density of 1 g cm^{−3} for all the studied ices.

The aim of this paper is to provide band strength values measured under the same conditions for eight molecules. First, we review the published values for pure ices concerning optical indices in the visible wavelength domain and densities. Then we present new

[★]E-mail: michaëlle.bouilloud@lisa.u-pec.fr (MB); nicolas.fray@lisa.u-pec.fr (NF); yves.benilan@lisa.u-pec.fr (YB)

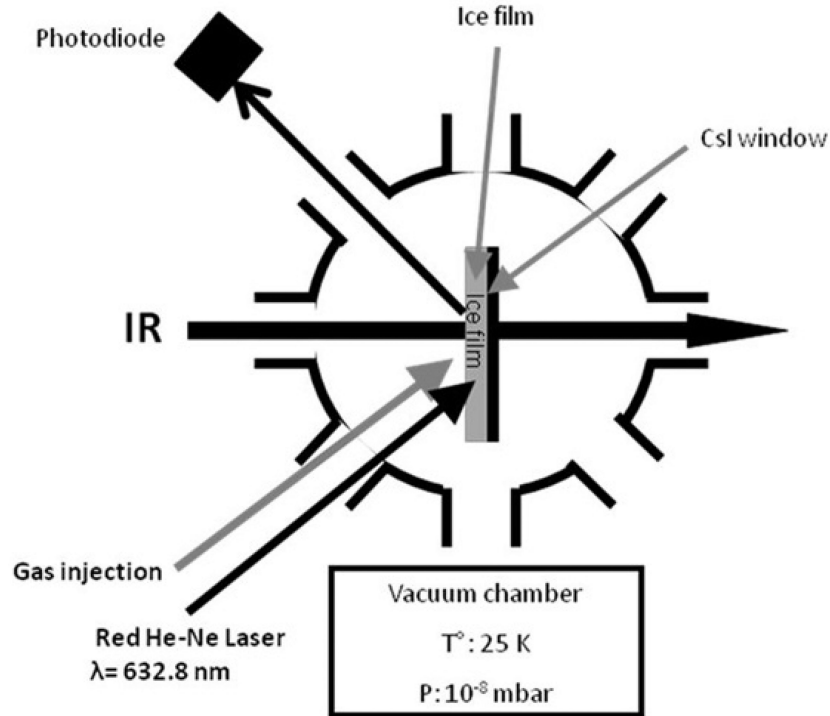


Figure 1. Experimental setup includes a high vacuum chamber connected to a gas injection line, a FTIR spectrometer, and a laser-photodiode system.

band strengths measured at low temperature (25 K) for molecules known to be present in the ISM in condensed phase.

2 EXPERIMENTAL SETUP AND PROCEDURE

Our experimental apparatus has already been described in Le Roy et al. (2012) and Briani et al. (2013). We use a high vacuum chamber connected to a gas injection line, a FTIR spectrometer to measure the infrared transmission of the ice film and a laser-photodiode system to quantify the thickness of the ice film (see Fig. 1).

2.1 The high vacuum chamber

The high vacuum chamber is maintained at about 10^{-8} mbar using a turbo pump (Varian turbo-V 301) backed up by a primary pump (Varian SH110). A 10 mm diameter CsI window is located at the centre of this chamber and is connected to a closed cycle helium cryostat via a resistive heater. A thermocouple (Au–Fe–Cr) and a platinum resistor are fixed between the resistive heater and the CsI windows. The temperature sensors and the resistive heater are connected to a temperature controller (Lakeshore 340) that regulates the temperature of the CsI window by means of a proportional-integral-derivative (PID) feedback algorithm. In this study, the window temperature is stabilized at 25 K.

The studied molecules are injected in gas phase and condensed on the CsI window at 25 K. The injection gas line is located at 10 cm from the CsI window and the angle between the gas injection line and the normal of the CsI window is 45° (see Fig. 1). A micrometric valve regulates the gas flow towards the vacuum chamber and the upstream pressure is measured with an absolute Baratron (MKS 627 B). We monitor the icy film deposition measuring simultaneously the thickness with a red He–Ne laser ($\lambda = 632.8$ nm) – photodiode system in reflection and the infrared transmission of the ice (see Fig. 1). The compounds used in this study are H_2O (liquid, triply

distilled); CH_3OH (liquid, Sigma-Aldrich 99.9 per cent); CO (gas, Air Liquide 99.997 per cent); CO_2 (gas, Air Liquide 99.998 per cent); NH_3 (gas, Air Liquide 99.999 per cent); CH_4 (gas, Air Liquide 99.995 per cent); HCOOH (liquid, Merck, >99 per cent); H_2CO (Polyoxymethylene, Prolabo, 95 per cent). The polyoxymethylene commonly named POM is a solid formaldehyde polymer used to form gaseous formaldehyde by slow thermal decomposition.

2.2 The infrared spectrometer

The icy films are analyzed by transmission in the infrared using a Bruker Vertex 70 FTIR spectrometer coupled with a Mercury–Cadmium–Telluride (MCT) detector. This detector is located outside of the spectrometer and the high vacuum chamber. The optical path outside the high vacuum chamber is purged with a flow of dry air. At the entrance and exit of the vacuum chamber, the IR beam goes through two ZnSe windows. The CsI window, on which the ice film is prepared, is oriented at normal incidence with respect to the IR beam. Spectra were recorded in the mid-IR ($600\text{--}5000\text{ cm}^{-1}$) range with 1 cm^{-1} resolution. Each spectrum corresponds to an average of 256 scans. Note that the original software calculates absorbance with a decimal logarithm. In this study, all the absorbance spectra have been converted in optical depth spectra with a natural logarithm.

2.4 Band strengths and column densities of ice films

The purpose of this study is to provide accurate values of the band strengths for the main absorption bands of H_2O , CO_2 , CO , CH_4 , NH_3 , CH_3OH , HCOOH and H_2CO in the mid-infrared range. The Beer–Lambert law can be written as:

$$I_t(\bar{\nu}) = I_0(\bar{\nu})e^{-\sigma(\bar{\nu})N} \quad (1)$$

where $I_0(\bar{\nu})$ and $I_t(\bar{\nu})$ are the incident and transmitted intensities for a given wavenumber $\bar{\nu}$ (cm^{-1}), N the column density of the ice film (molecules cm^{-2}) and $\sigma(\bar{\nu})$ the absorption cross-section (cm^2). Equation (1) can also be written as:

$$\sigma(\bar{\nu}) = \frac{1}{N} \ln \left(\frac{I_0(\bar{\nu})}{I_t(\bar{\nu})} \right) = \frac{1}{N} \tau(\bar{\nu}), \quad (2)$$

where $\tau(\bar{\nu})$ is the optical depth for a given wavenumber $\bar{\nu}$ (cm^{-1}). Finally, equation (2) is integrated for a given absorption band to get the infrared band strength A (cm molecule^{-1}):

$$A = \frac{1}{N} \int \tau(\bar{\nu}) d\bar{\nu} = \int \sigma(\bar{\nu}) d\bar{\nu}. \quad (3)$$

To determine the band strengths A in the laboratory, the column density N of the ice films is required. It is determined independently from the interference pattern measured in reflection with the He–Ne laser-photodiode system and recorded during the ice film deposition. Indeed:

$$N = \frac{t \cdot \rho \cdot N_A}{M} \quad (4)$$

where ρ is the density of the considered pure ice (in g cm^{-3}), M is the molecular mass (g mol^{-1}), N_A is the Avogadro constant (molecule s mol^{-1}) and t is the ice thickness (cm).

The thickness t is obtained from a technique developed by Hollenberg & Dows (1961), which consists in counting the number of fringes in the interference pattern as a function of the deposition time. The number of fringes (k) can then be converted into a thickness t using the following equation:

$$t = k \frac{\lambda}{2n \times \sqrt{1 - \left(\frac{\sin(i)}{n} \right)^2}}, \quad (5)$$

where λ is the wavelength of the He–Ne laser ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$), n the refractive index of the studied ice at the laser wavelength and i the angle of incidence of the laser beam on the film surface ($i = 45^\circ$ in this study). The observed interference pattern has been adjusted with an in-house code allowing the determination of the number of fringes (k) as a function of the deposition time (see Fig. 2).

Note that we need to know the refractive indices n in the visible wavelength domain and the densities ρ of the studied ices to determine the column densities. In the following section, we will present a bibliographic review for both parameters.

Fig. 2 presents an example of an interference pattern recorded during the deposition of a CH_4 film at 25 K as a function of time, as well as the corresponding thickness and column density obtained with a refractive index of 1.34 and a density of 0.45 g cm^{-3} (see the next section).

During the formation of the ice films, the interference pattern and the IR spectra are monitored simultaneously. This allows us to measure the evolution of the infrared absorbance and the corresponding column density of the film. The band strength can then be obtained from the slope of the integrated optical depth as a function of the column density [equation (3) and Fig. 3]. To retrieve the slope, a linear fit, constrained to pass through the origin, has been performed. The integration of all the absorption bands has been obtained with an in-house code after subtracting a baseline using a second-order polynomial. For each molecule, this procedure has been repeated four times with identical experimental conditions but different deposition rates, ranging from 10^{14} to $5 \times 10^{15} \text{ molecules cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, depending on the considered molecule.

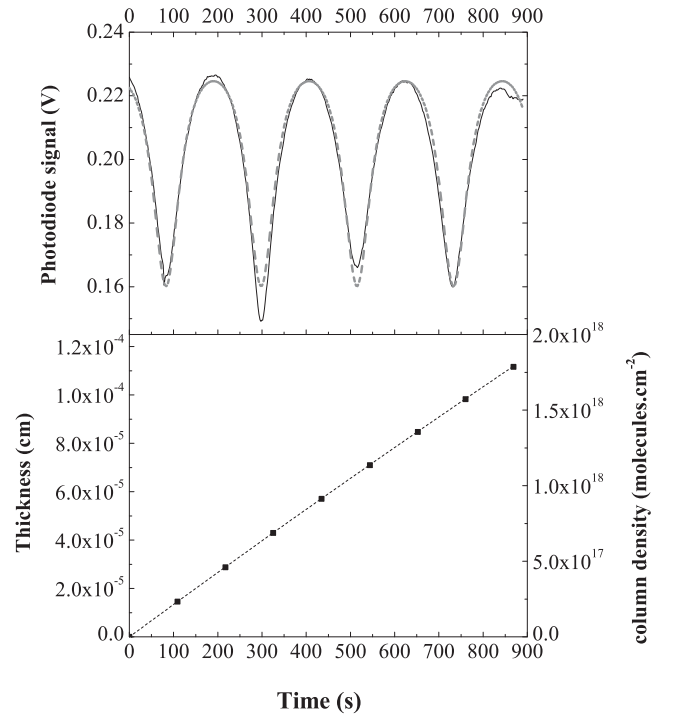


Figure 2. Interference pattern recorded as a function of time during the deposition of a CH_4 ice film. Top panel: observed (full line) and adjusted (dashed line) interference pattern. Bottom panel: thickness and column densities (black points) calculated using a refractive index of 1.34 and a density of 0.45 g cm^{-3} .

Note that the pressure in the vacuum chamber is about 10^{-8} mbar . Even if no intentional deposition is performed, we can observe without any injection some interference patterns with a period of about 10^5 s corresponding roughly to a background deposition of $10^{13} \text{ molecules cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. When preparing icy films for the infrared measurements, we used higher deposition rates ranging from 10^{14} to $5 \times 10^{15} \text{ molecules cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ and consider that the contribution of the background deposition can be neglected.

3 BIBLIOGRAPHIC REVIEW OF THE REFRACTIVE INDICES IN THE VISIBLE AND OF THE DENSITY OF PURE ICES OF H_2O , CO_2 , CO , CH_4 , NH_3 , CH_3OH , H_2CO AND HCOOH

In this section, we present the refractive indices and the densities found in the literature for pure ices: H_2O , CO_2 , CO , CH_4 , NH_3 , HCOOH , CH_3OH , H_2CO . The published values are presented in Table 1 and the preferred values that will be used to calculate the band strengths are summarized in Table 2. In general, the refractive indices are measured by a dual-angle laser system whereas densities are deduced from quartz micro-balance measurements (Wood & Roux 1982; Satorre et al. 2008).

3.1 H_2O (water)

Numerous studies dealing with the physical properties of amorphous solid water have already been published. At least three different amorphous phases of water ice exist depending on the preparation routes and the sample history. We can distinguish low density amorphous (LDA), high density amorphous (HDA) and very high density amorphous water ice (VHDA; Loerting et al.

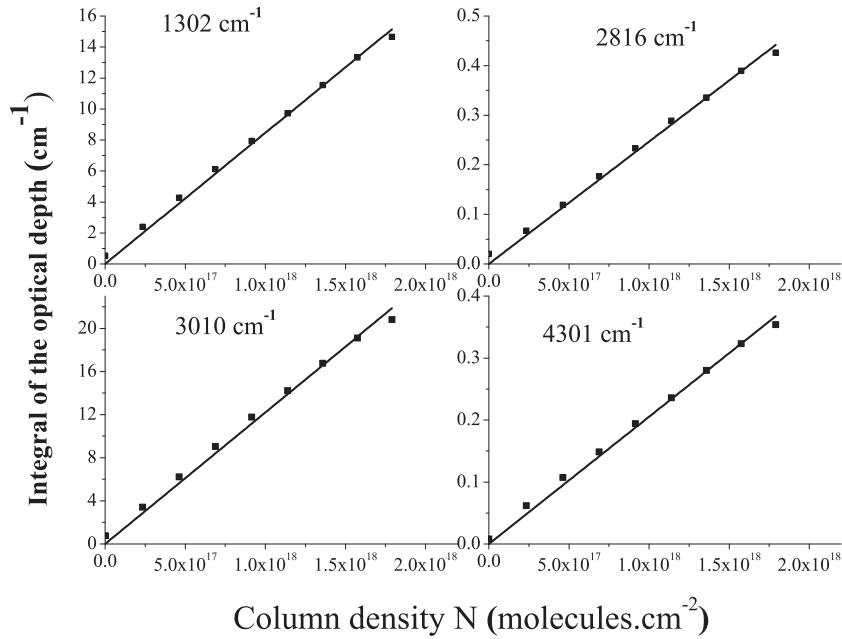


Figure 3. Integrated optical depth values of four bands of CH₄ as a function of the column density. The squares represent the experimental data, and the straight line is a linear fit.

Table 1. Published values of the refractive indices and densities of pure ices at low temperatures.

Molecule	T^a (K)	Refractive index at 632.8 nm	Density (g cm ⁻³)	Reference
H ₂ O	82		0.81	Seiber et al. 1970
	30–135		0.94	Ghormley & Hochanad 1971
	10		1.1	Narten 1976
	77		0.94	Narten 1976
	20–50–80	1.32		Wood & Roux 1982
	20–140	1.316		Warren 1986
	82	1.26	0.80 ± 0.01	Berland et al. 1995
	20	1.19	0.6	Brown et al. 1996
	90	1.27	0.8	Brown et al. 1996
	130	1.31	0.93	Brown et al. 1996
	20–140	1.29 ± 0.01	0.82 ± 0.01	Westley, Baratta & Baragiola 1998
	22	1.285 at < 40°	0.94 at < 40°	Dohnalek et al. 2003 ^a
	22	1.27 at 45°	0.87 at 45°	Dohnalek et al. 2003 ^a
	22	1.05 at 86°	0.16 at 86°	Dohnalek et al. 2003 ^a
	80	1.29 ± 0.01		Romanescu et al. 2010
CO ₂	25	1.3	1.15	Schulze & Abe 1980
	20	1.28	1.08	Wood & Roux 1982
	25	1.25	1.1	Satorre et al. 2008
CO	20	1.22 ± 0.02		Pipes et al. 1978
	20	1.27	0.80	Roux et al. 1980
CH ₄	20	1.38 ± 0.02		Pipes et al. 1978
	20	1.35	0.426	Roux et al. 1980
	10–35	1.30 ± 0.02	0.47	Satorre et al. 2008
	16	1.329	0.403	Brunetto et al. 2008
NH ₃	20	1.42 ± 0.02		Pipes et al. 1978
	20	1.37	0.76	Wood & Roux 1982
	25	1.44 ± 0.1		Dawes et al. 2007
	20	1.40 ± 0.03	0.72 ± 0.05	Satorre et al. 2013
	15	1.36 ± 0.01		Zanchet et al. 2013
	30	1.38 ± 0.01		

^aThe indicated angle is the deposition angle, i.e. the angle between the normal incidence of the windows and the gas injection line.

Table 2. List of the low temperature refractive indices n and densities ρ used to calculate the band strengths in this work.

Molecule	n	ρ (g cm ⁻³)
H ₂ O	1.27 ± 0.02	0.87 ± 0.03
CO ₂	1.27 ± 0.02	1.11 ± 0.03
CO	1.25 ± 0.03	0.80 ± 0.01
CH ₄	1.34 ± 0.04	0.45 ± 0.03
NH ₃	1.41 ± 0.04	0.74 ± 0.02
CH ₃ OH	1.33 ± 0.04	1.01 ± 0.03
HCOOH	1.37 ± 0.04	1.22 ± 0.03
H ₂ CO	1.33 ± 0.04	0.81 ± 0.03

2011). The value of 0.94 g cm⁻³ for the intrinsic density (not including micro-pores) measured by Ghormley & Hochanad (1971) and Narten (1976) on LDA ice seems to be accepted. The values lower than 0.94 g cm⁻³, which are presented in Table 1, correspond to the bulk densities which include pores. As we will see in the next section, we observed in our experiments the dangling mode of water ice, which proves that we have formed a porous water ice film. Thus, we consider a density value lower than 0.94 g cm⁻³ to calculate column densities. Our experimental conditions are similar to the work of Dohnalek et al. (2003) who found a density of 0.87 g cm⁻³. Nevertheless, we have to keep in mind that amorphous water ice could have even lower densities at low temperature (Seiber et al. 1970; Brown et al. 1996; Dohnalek et al. 2003).

Concerning the refractive index, we will also use the value found by Dohnalek et al. (2003) for a deposition angle of 45°, i.e. $n = 1.27$, which is in close agreement with other measurements (see Table 1).

3.2 CO₂ (carbon dioxide)

The values of refractive index of CO₂ ice given in Table 1 complement those already reviewed by Warren (1986). For CO₂, numerous authors (Schulze & Abe 1980; Wood & Roux 1982; Satorre et al. 2008) have observed a significant increase of the refractive index and density with the deposition temperature. For example Satorre et al. (2008) measured optical indices between 1.21 and 1.36 and densities between 1 and 1.5 g cm⁻³ for icy CO₂ from 10 to 80 K. Those observations show that the structure of the CO₂ ice film depends on the temperature. The density increase with increasing temperature could be due to the formation of porous and amorphous ice films at low temperature (Escribano et al. 2013). The values of the refractive index and density measured by Schulze & Abe (1980), Wood & Roux (1982) and Satorre et al. (2008) at 20–25 K are in good agreement. Thus we choose an average of those three values, i.e. $n(\text{CO}_2) = 1.27 \pm 0.02$ and $\rho(\text{CO}_2) = 1.11 \pm 0.03$ g cm⁻³ (see Tables 1 and 2).

3.3 CO (carbon monoxide)

To our knowledge, only two values of the refractive index of CO ice are available in the literature. Those have been obtained by gas condensation at 20 K in the visible domain (Pipes et al. 1978; Roux et al. 1980; see Table 1). In this study, we use an average, i.e. $n(\text{CO}) = 1.25 \pm 0.03$. Concerning the density of CO ice prepared by gas condensation at low temperature, we found only one value (Roux et al. 1980; see Table 1). Thus, we choose to use $\rho(\text{CO}) = 0.80 \pm 0.01$ g cm⁻³.

3.4 CH₄ (methane)

For CH₄, several values of the refractive index and density have been published (see Table 1). Four values of refractive index (Pipes et al. 1978; Roux et al. 1980; Brunetto et al. 2008; Satorre et al. 2008) have been measured from gas condensation at temperatures between 10 and 35 K. These values spread from 1.30 to 1.38. We have chosen to use an average, i.e. $n(\text{CH}_4) = 1.34 \pm 0.04$. Concerning the density of CH₄ ice, we found two direct measurements using the quartz micro-balance technique (Roux et al. 1980; Satorre et al. 2008). The density values are 0.426 and 0.47 g cm⁻³ (see Table 1). As for the refractive index, we have chosen to use an average, i.e. $\rho(\text{CH}_4) = 0.45 \pm 0.03$ g cm⁻³. Note that Satorre et al. (2008) do not observe any variations of the refractive index (at 632.8 nm) and of the density for temperature deposition between 10 and 35 K.

3.5 NH₃ (ammonia)

The densities and refractive indices of NH₃ available in the literature have been recently reviewed by Satorre et al. (2013). Table 1 also includes new measurements by Zanchet et al. (2013). Satorre et al. (2013) performed numerous new measurements between 13 and 100 K. The properties of NH₃ ices do not vary significantly for temperature higher than 60 K. But for lower temperatures, the refractive index and the density increase with temperature. For temperatures lower than 30 K, we found five measurements of the refractive index (see Table 1) which are in good agreement. Thus, we used an average value, i.e. $n(\text{NH}_3) = 1.41 \pm 0.04$. Concerning the density, only Satorre et al. (2013) and Wood & Roux (1982) performed measurements at temperatures lower than 60 K for NH₃ ice. As their values are in agreement, we use the average, i.e. $\rho(\text{NH}_3) = 0.74 \pm 0.02$ g cm⁻³.

3.6 CH₃OH, HCOOH and H₂CO (methanol, formic acid and formaldehyde)

For CH₃OH, HCOOH and H₂CO, no measurements of the refractive indices and densities for pure solid molecules at low temperatures have been published. Hudgins et al. (1993) used the refractive indices of the liquid phase for CH₃OH. To compare with our measured band strengths, we also use the values of the liquid phase (Weast & Astle 1985), i.e. 1.33 and 1.37 for CH₃OH and HCOOH, respectively.

Concerning H₂CO, no value of the refractive index has been found in the literature. We arbitrarily considered a refractive index of 1.33 which corresponds to an average of the values for the other molecules.

Regarding the CH₃OH density, we found no measurements for the amorphous phase at low temperature. Therefore, we take the value of Mate et al. (2009) i.e. $\rho(\text{CH}_3\text{OH}) = 1.01$ g cm⁻³ which is derived from the diffraction measurements of Torrie et al. (2002) on the crystalline α -phase. Concerning HCOOH and H₂CO, we found no measurement of the density for the solid phase. The density employed in this work for both molecules are those of the liquid. Those values are 1.22 and 0.81 g cm⁻³ for HCOOH and H₂CO, respectively (Weast & Astle 1985).

4 RESULTS AND DISCUSSION

Tables 3–10 present the band strengths found in the literature compared to our own results. Discrepancies can be due to different density values. For example d’Hendecourt & Allamandola (1986)

Table 3. Assignments and band strengths of H₂O ice.

Label	Mode	Position cm ⁻¹	Wavelength μm	<i>T</i> K	<i>n</i>	ρ g cm ⁻³	<i>A</i> cm molec ⁻¹	Corrected <i>A</i> cm molec ⁻¹ considering $\rho' = 0.87$ g cm ⁻³	Reference
ν_R	Libration	760	13.2	10	1.32	1	2.8×10^{-17}	3.2×10^{-17}	Hudgins et al. 1993
		750 ^a	13.3	10	^a	^a	2.6×10^{-17}	2.8×10^{-17}	d’Hendecourt & Allamandola 1986
		760 ^a	13.2	14	^a	^a	3.10×10^{-17}	3.30×10^{-17}	Gerakines et al. 1995
ν_2	Bend.	763	13.1	25	1.29	1.10	2.5×10^{-17}	3.2×10^{-17}	Mastrapa et al. 2009
		1657	6.035	10	1.32	1	1.0×10^{-17}	1.1×10^{-17}	Hudgins et al. 1993
		1670 ^a	5.988	10	^a	^a	8.40×10^{-18}	9.1×10^{-18}	d’Hendecourt & Allamandola 1986
		1660 ^a	6.024	14	^a	^a	1.20×10^{-17}	1.30×10^{-17}	Gerakines et al. 1995
		1666	6.002	25	1.29	1.10	9.5×10^{-18}	1.2×10^{-17}	Mastrapa et al. 2009
		1659	6.028	25	1.27 ± 0.02	0.87 ± 0.03	9.0×10^{-18}	9.0×10^{-18}	This work
		2202	4.541	10	1.32	1	3.3×10^{-18}	3.8×10^{-18}	Hudgins et al. 1993
$\nu_2 + \nu_R$		2209	4.527	25	1.29	1.10	4.3×10^{-18}	5.4×10^{-18}	Mastrapa et al. 2009
		ν_1	s-str.	3298	3.032	10	1.32	1	1.7×10^{-16}
ν_3	a-str.	3257	3.070	10	1.26	0.94	2.0×10^{-16}	2.2×10^{-16}	Hagen et al. 1981
		3275 ^a	3.053	10	^a	^a	2.0×10^{-16}	2.2×10^{-16}	d’Hendecourt & Allamandola 1986
		3280 ^a	3.049	14	^a	^a	2.0×10^{-16}	2.2×10^{-16}	Gerakines et al. 1995
		3285	3.044	25	1.29	1.1	1.9×10^{-16}	2.4×10^{-16}	Mastrapa et al. 2009
		3297	3.033	25	1.27 ± 0.02	0.87 ± 0.03	1.5×10^{-16}	1.5×10^{-16}	This work

^ad'Hendecourt & Allamandola (1986) and Gerakines et al. (1995) performed measurements using the band strength of the OH-stretching mode of 2×10^{-16} cm molecule⁻¹ determined by Hagen et al. (1981) as a reference. So, we consider a density of $\rho = 0.94$ g cm⁻³ used by Hagen et al. (1981) to scale the band strengths found by d'Hendecourt & Allamandola (1986) and Gerakines et al. (1995) using the formula (6).

Table 4. Assignments and band strengths of CO₂ ice.

Label	Mode	Position cm ⁻¹	Wavelength μm	<i>T</i> K	<i>n</i>	ρ g cm ⁻³	<i>A</i> cm molec ⁻¹	Corrected <i>A</i> cm molec ⁻¹ considering $\rho' = 1.11$ g cm ⁻³	Reference
ν_2	bend.	660, 665	15.2, 15.3	10	1.22	1	2.0×10^{-17}	1.8×10^{-17}	Hudgins et al. 1993
		660, 655 ^b	15.2, 15.3	~ 70	1.41 ^b	1.64	1.3×10^{-17}	1.9×10^{-17}	Yamada & Person 1964
		660, 665 ^a	15.2, 15.3	14	^a	^a	1.1×10^{-17}	1.6×10^{-17}	Gerakines et al. 1995
		660, 665	15.2, 15.3	25	1.27 ± 0.02	1.11 ± 0.03	1.2×10^{-17}	1.2×10^{-17}	This work
ν_3	a-str.	2283 ^a	4.380	14	^a	^a	7.80×10^{-17}	1.15×10^{-16}	Gerakines et al. 1995
		¹³ CO ₂ 2283 ^c	4.380	25	1.27 ± 0.02	1.11 ± 0.03	6.8×10^{-17}	6.8×10^{-17}	This work
ν_3	a-str.	2342	4.270	10	1.22	1	1.4×10^{-16}	1.3×10^{-16}	Hudgins et al. 1993
		¹² CO ₂ 2342	4.270	~ 70	1.41 ^b	1.64	7.6×10^{-17}	1.1×10^{-16}	Yamada & Person 1964
		2343 ^a	4.268	14	^a	^a	7.60×10^{-17}	1.1×10^{-16}	Gerakines et al. 1995
		2343	4.268	25	1.27 ± 0.02	1.11 ± 0.03	7.6×10^{-17}	7.6×10^{-17}	This work
$2\nu_2 + \nu_3$	comb.	3600	2.778	10	1.22	1	7.9×10^{-19}	7.1×10^{-19}	Hudgins et al. 1993
		3600 ^a	2.778	14	^a	^a	4.5×10^{-19}	6.6×10^{-19}	Gerakines et al. 1995
		3600	2.778	25	1.27 ± 0.02	1.11 ± 0.03	5.5×10^{-19}	5.5×10^{-19}	This work
$\nu_1 + \nu_3$	comb.	3708	2.697	10	1.22	1	2.6×10^{-18}	2.3×10^{-18}	Hudgins et al. 1993
		3708 ^a	2.697	14	^a	^a	1.4×10^{-18}	2.1×10^{-18}	Gerakines et al. 1995
		3708	2.697	25	1.27 ± 0.02	1.11 ± 0.03	1.8×10^{-18}	1.8×10^{-18}	This work

^aGerakines et al. (1995) performed relative measurements using the integrated cross-section of the stretching mode at 2343 cm⁻¹ of 7.6×10^{-17} cm molecule⁻¹ determined by Yamada & Person (1964) as a reference. Thus, we used a density of $\rho = 1.64$ g cm⁻³ as used by Yamada & Person (1964) to scale the values of Gerakines et al. (1995) using the formula (6).

^bThe refractive index used by Yamada & Person (1964) is measured in the infrared.

^cA terrestrial isotopic ratio of ¹²C / ¹³C = 92 has been used to calculate the band strengths of ¹³CO₂.

as well as Hudgins et al. (1993) used a density of 1 g cm⁻³ which does not correspond to the reality. Thus, for all the molecules presented below, we have recalculated the band strengths using the recommended densities from Table 2. Indeed, the band strength *A* and the density ρ are inversely proportional:

$$A' = A \times (\rho / \rho'), \quad (6)$$

where *A'* is the corrected value, *A* is literature value, ρ is the density used in the literature and ρ' is the value indicated in Table 2.

The main sources of uncertainties in this study are related to the integration boundaries and the subtraction of the baseline, which lead to an uncertainty of about 20 per cent.

4.1 H₂O (water)

The IR spectrum of pure H₂O ice at 25 K is presented in Fig. 4. The most intense features are due to the stretching modes, the bending mode and the libration mode, respectively, at about 3300 cm⁻¹, 1660 cm⁻¹ and 760 cm⁻¹. We also observe features at 3719 and

Table 5. Assignments and band strengths of CO ice.

Label	Mode	Position cm ⁻¹	Wavelength μm	T K	<i>n</i>	ρ g cm ⁻³	<i>A</i> cm molec ⁻¹	Corrected <i>A</i> cm molec ⁻¹ considering $\rho' = 0.80$ g cm ⁻³	Reference
1–0	str.	2092 ^a	4.780	14	<i>a</i>	<i>a</i>	1.3×10^{-17}	1.7×10^{-17}	Gerakines et al. 1995
	¹³ CO	2092	4.780	25	1.25 ± 0.03	0.8 ± 0.01	1.32×10^{-17}	1.32×10^{-17}	This work
1–0	str.	2138 ^c	4.677	30	1.35 ^c	1.0288 ^c	1.1×10^{-17}	1.4×10^{-17}	Jiang et al. 1975
	¹² CO	2139 ^a	4.675	14	<i>a</i>	<i>a</i>	1.1×10^{-17}	1.4×10^{-17}	Gerakines et al. 1995
		2139	4.675	25	1.25 ± 0.03	0.8 ± 0.01	1.12×10^{-17}	1.12×10^{-17}	This work
2–0	comb.	4252 ^b	2.352	10	<i>b</i>	<i>b</i>	1.60×10^{-19}	2.1×10^{-19}	Gerakines et al. 2005
	¹² CO	4253	2.351	25	1.25 ± 0.03	0.8 ± 0.01	1.04×10^{-19}	1.04×10^{-19}	This work

^aGerakines et al. (1995) performed relative measurements using the band strength of the 1–0 mode of 1.1×10^{-17} cm molecule⁻¹ determined by Jiang et al. (1975) as a reference. Thus to scale this value using the formula 6, we have considered a density of $\rho = 1.0288$ g cm⁻³ used by Jiang et al. (1975). Moreover, to calculate the band strength of ¹³CO, Gerakines et al. (1995) used a terrestrial isotopic ratio $^{12}\text{C}/^{13}\text{C} = 89$.

^bGerakines et al. (2005) performed relative measurements using the band strength of the 1–0 band of ¹³CO (1.30×10^{-17} cm molec⁻¹) determined by Gerakines et al. (1995) as a reference. To scale this value, we have considered a density of 1.0288 g cm⁻³.

^cThe measurements of Jiang et al. (1975) correspond to the α -phase at 30 K and the refractive index is for 1000 cm⁻¹.

Table 6. Assignments and band strengths of CH₄ ice. The assignments are according to Brunetto et al. (2008) and Quirico & Schmitt (1997).

Label	Mode	Position cm ⁻¹	Wavelength μm	T K	<i>n</i>	ρ g cm ⁻³	<i>A</i> cm molec ⁻¹	Corrected <i>A</i> cm molec ⁻¹ considering $\rho = 0.45$ g cm ⁻³	Reference
ν_4	Bend.	1302 + 1297	7.680 + 7.710	10	ND	1	6.1×10^{-18}	1.4×10^{-17}	d'Hendecourt & Allamandola 1986
		1301	7.686	10	1.33	1	3.8×10^{-18}	8.4×10^{-18}	Hudgins et al. 1993
		1302 ^a	7.680	10	<i>a</i>	0.52 ^a	7.3×10^{-18}	8.4×10^{-18}	Boogert et al. 1997
		1302	7.680	12.5	ND	0.52	6.4×10^{-18}	7.4×10^{-18}	Mulas et al. 1998
		1302	7.680	25	1.34 ± 0.04	0.45 ± 0.03	8.0×10^{-18}	8.0×10^{-18}	This work
$\nu_2 + \nu_4$	Comb.	2815.2	3.5523	14	1.329	0.403	2.76×10^{-19}	2.47×10^{-19}	Brunetto et al. 2008
		2816	3.551	25	1.34 ± 0.04	0.45 ± 0.03	3.1×10^{-19}	3.1×10^{-19}	This work
ν_3	Stretch.	3010	3.322	10	ND	1	6.4×10^{-18}	1.4×10^{-17}	d'Hendecourt & Allamandola 1986
		3009	3.323	10	1.33	1	5.7×10^{-18}	1.27×10^{-17}	Hudgins et al. 1993
		3010	3.322	12.5	ND	0.52	9.5×10^{-18}	1.1×10^{-17}	Mulas et al. 1998
		3010	3.322	25	1.34 ± 0.04	0.45 ± 0.03	1.1×10^{-17}	1.1×10^{-17}	This work
$\nu_1 + \nu_4$	Comb.	4202 ^b	2.380	10	<i>b</i>	<i>b</i>	1.60×10^{-18}		Gerakines et al. 2005
		4202.7	2.3794	14	1.329	0.403	3.59×10^{-19}	3.22×10^{-19}	(Brunetto et al. 2008)
		4202	2.380	25	1.34 ± 0.04	0.45 ± 0.03	3.5×10^{-19}	3.5×10^{-19}	This work
$\nu_3 + \nu_4$	Comb.	4300 ^b	2.326	10	<i>b</i>	<i>b</i>	3.40×10^{-18}		Gerakines et al. 2005
		4301.3	2.3249	14	1.329	0.403	6.85×10^{-19}	6.13×10^{-19}	Brunetto et al. 2008
		4301	2.325	25	1.34 ± 0.04	0.45 ± 0.03	5.3×10^{-19}	5.3×10^{-19}	This work
$\nu_2 + \nu_3$	Comb.	4528 ^b	2.208	10	<i>b</i>	<i>b</i>	4.50×10^{-19}		Gerakines et al. 2005
		4528.4	2.2083	14	1.329	0.403	6.52×10^{-20}	5.84×10^{-20}	Brunetto et al. 2008
		4529	2.208	25	1.34 ± 0.04	0.45 ± 0.03	6.6×10^{-20}	6.6×10^{-20}	This work

Note. ND means not defined in the literature.

^aBoogert et al. (1997) performed a correction of Hudgins et al. (1993)'s band strength using $\rho = 0.52$ g cm⁻³ found by Landolt & Börnstein (1971).

^bGerakines et al. (2005) performed relative measurements using a band strength of 1.9×10^{-18} cm molecule⁻¹ for the feature at 2815 cm⁻¹ as a reference. This latter value was obtained by scaling the intensity of the ν_4 mode at 1306 cm⁻¹. As no density is indicated, we do not scale the values measured by Gerakines et al. (2005) to a density of $\rho' = 0.45$ g cm⁻³.

3697 cm⁻¹, which correspond, respectively, to the O–H dangling mode of the two- and three-coordinate surface water molecules. These two bands are a typical porosity signature (Rowland & Devlin 1991; Rowland, Fisher & Devlin 1991) which justifies the use of a density value lower than 0.94 g cm⁻³ (see Section 3.1).

Our results are compared with the previous determination of the band strengths of H₂O ice in Table 3. Note that the spectra of Hagen, Tielens & Greenberg (1981), d'Hendecourt & Allamandola (1986) and Mastrapa et al. (2009) do not exhibit the dangling modes. Thus, their sample of H₂O ices was not as porous as ours. As we could not observe the whole libration band, we did not calculate its band strength. For the bending and stretching modes, our value is significantly lower than the results from the literature. This could be due to the porosity of our sample but it is not possible, with our present experimental setup, to directly measure the density and the porosity of our water ice sample. We use a density of 0.87 g cm⁻³ to calculate the band strength but a value as low as 0.65 g cm⁻³

is possible and would lead to a value of 2×10^{-16} cm molecule⁻¹ for the stretching mode, comparable with the other reported values. Considering the extremely low value measured by Dohnalek et al. (2003), such a low density value cannot be ruled out. Due to the uncertainty on the porosity, the band strength of porous amorphous water ice cannot be determined with precision. Further works on the absorption of porous amorphous ice are required. Nevertheless, we know that the absorption of porous amorphous water ice seems to decrease with increasing porosity (Cholette et al. 2009).

Concerning compact amorphous water ice, we recommend to use the value of 2.0×10^{-16} cm molecule⁻¹ given by Hagen et al. (1981), which is currently used by the astrophysical community.

4.2 CO₂ (carbon dioxide)

The solid IR spectrum of CO₂ ice at 25 K is shown in Fig. 5. The two most intense features are the fundamental modes ν_3 (2343 cm⁻¹)

Table 7. Assignments and band strengths of NH₃ ice.

Label	Mode	Position cm ⁻¹	Wavelength μm	<i>T</i> K	<i>n</i>	ρ g cm ⁻³	<i>A</i> cm molec ⁻¹	Corrected <i>A</i> cm molec ⁻¹ considering $\rho = 0.74$ g cm ⁻³	Reference
ν_2	Umbrella	1070	9.346	10	ND	1	1.7×10^{-17}	2.1×10^{-17}	d'Hendecourt & Allamandola 1986
		1070 ^a	9.346	10	^a	^a	1.7×10^{-17}	2.1×10^{-17}	Sandford & Allamandola 1993
		1069	9.355	25	1.41 ± 0.04	0.74 ± 0.02	1.63×10^{-17}	1.63×10^{-17}	This work
ν_4	Def.	1624 ^a	6.158	10	^a	^a	4.7×10^{-18}	5.6×10^{-18}	Sandford & Allamandola 1993
		1630	6.135	25					This work
ν_1	s-str.	3375	2.963	10	ND	1	2.2×10^{-17}	3.0×10^{-17}	d'Hendecourt & Allamandola 1986
ν_3	a-str.	3376	2.962	25	1.41 ± 0.04	0.74 ± 0.02	2.3×10^{-17}	2.3×10^{-17}	This work

Note. ND means not reported in the literature.

^aSandford & Allamandola (1993) performed relative measurements using the band strength of the ν_2 umbrella mode at 1070 cm⁻¹ of 1.7×10^{-17} cm molecule⁻¹ determined by d'Hendecourt & Allamandola (1986) as a reference. So, we consider a density $\rho = 1$ g cm⁻³ as used by d'Hendecourt & Allamandola (1986) to scale the band strength found by Sandford & Allamandola (1993).

Table 8. Assignments and band strengths of CH₃OH ice.

Label	Mode	Position cm ⁻¹	Wavelength μm	<i>T</i> K	<i>n</i>	ρ g cm ⁻³	<i>A</i> cm molec ⁻¹	Corrected <i>A</i> cm molec ⁻¹ considering $\rho' = 1.01$ g cm ⁻³	Reference
ν_{12}	Torsion	694	14.41	10	1.33	1	1.4×10^{-17}		Hudgins et al. 1993
		700	14.29	10	ND	1	1.6×10^{-17}		d'Hendecourt & Allamandola 1986
ν_8	CO str.	1026	9.747	10	1.33	1	1.80×10^{-17}	1.78×10^{-17}	Hudgins et al. 1993
		1026	9.747	10	ND	1	1.80×10^{-17}	1.78×10^{-17}	d'Hendecourt & Allamandola 1986
		1034	9.671	10	ND	ND	1.30×10^{-17}		Palumbo et al. 1999
		1031	9.699	25	1.33 ± 0.04	1.01 ± 0.03	1.07×10^{-17}	1.07×10^{-17}	This work
ν_{11}	CH ₃ rock	1130	8.850	10	1.33	1	1.80×10^{-18}	1.78×10^{-18}	Hudgins et al. 1993
		1124	8.897	10	ND	1	1.30×10^{-18}	1.29×10^{-18}	d'Hendecourt & Allamandola 1986
		1129	8.857	10	ND	ND	1.50×10^{-18}		Palumbo et al. 1999
		1129	8.857	25	1.33 ± 0.04	1.01 ± 0.03	1.40×10^{-18}	1.40×10^{-18}	This work
ν_5	CH ₃ s-bend.	1460 ^a	6.849	10	1.33	1	1.20×10^{-17a}	1.19×10^{-17}	Hudgins et al. 1993
ν_4	CH ₃ a-bend.	1460 ^a	6.849	10	ND	1.00	1.00×10^{-17a}	9.90×10^{-18}	d'Hendecourt & Allamandola 1986
ν_{10}	OH bend.	1460 ^a	6.849	10	ND	ND	9.1×10^{-18a}		Palumbo et al. 1999
ν_6	CH ₃ a-bend.	1459 ^a	6.854	25	1.33 ± 0.04	1.01 ± 0.03	6.55×10^{-18a}	6.55×10^{-18}	This work
	comb.	2526	3.959	10	1.33	1	2.80×10^{-18}	2.77×10^{-18}	Hudgins et al. 1993
		2527	3.957	25	1.33 ± 0.04	1.01 ± 0.03	1.78×10^{-18}	1.78×10^{-18}	This work
ν_3	CH ₃ s-str.	2700- 3600 ^b	3.704-2.778 ^b	10	1.33	1	1.60×10^{-16b}	1.58×10^{-16}	Hudgins et al. 1993
ν_9	CH ₃ a-str.	2700- 3600 ^b	3.704-2.778 ^b	10	ND	1	1.39×10^{-16b}	1.37×10^{-16}	d'Hendecourt & Allamandola 1986
ν_1	OH str.	2700- 3600 ^b	3.704-2.778 ^b	10	ND	ND	1.28×10^{-16b}		Palumbo et al. 1999
		2700-3600 ^b	3.704-2.778 ^b	25	1.33 ± 0.04	1.01 ± 0.03	1.01×10^{-16b}	1.01×10^{-16}	This work

Note. ND means not defined in the literature.

^aThe entire band located between 1300 and 1550 cm⁻¹ is composed of four different modes.

^bThe entire band between 2700 and 3600 cm⁻¹ is due to three different modes. The band strength is derived from the integration of the whole band or from the addition of the band strengths for the three individual modes.

and ν_2 (600–665 cm⁻¹) corresponding, respectively, to the asymmetric stretching and bending modes. We also observe some combination modes at 3600 and 3708 cm⁻¹ as well as a fundamental mode of the isotopic ¹³CO₂ at 2283 cm⁻¹ (Fig. 5).

Our results for the band strengths of CO₂ ice are compared with previous results in Table 4. Our band strengths are significantly lower than those of Hudgins et al. (1993) even if we consider the rescaled values using a higher density (i.e. $\rho' = 1.11$ g cm⁻³). The measurements of Yamada & Person (1964) have been performed between 65 and 80 K using a density of 1.64 g cm⁻³. This last value is in agreement with the measurements of Schulze & Abe (1980), Wood & Roux (1982) and Satorre et al. (2008) in the same temperature range. Since the density and the refractive index of CO₂ ice depend on the temperature, we compare our measurements

directly with the initial values of Yamada & Person (1964). Both measurements present an excellent agreement for the fundamental bands of ¹²CO₂. Compared to Gerakines et al. (1995), our *A*-values are 25 per cent lower for the combination modes at 3600 and 3708 cm⁻¹ of ¹²CO₂ and for the fundamental mode at 2283 cm⁻¹ of ¹³CO₂. This difference could be due to saturation of the 2343 cm⁻¹ mode which was used as a reference by Gerakines et al. (1995).

4.3 CO (carbon monoxide)

The IR spectrum of pure CO ice at 25 K is shown in Fig. 6. The most intense feature is the 1–0 fundamental mode (2139 cm⁻¹). We also observe a combination mode at 4253 cm⁻¹ as well as a fundamental mode of ¹³CO at 2092 cm⁻¹ (see Fig. 6 and Table 5).

Table 9. Assignments and band strengths of HCOOH ice.

Label	Mode	Position cm ⁻¹	Wavelength μm	T K	A cm molec ⁻¹	Reference
ν ₅	OH bend.	929	10.76	25	6.4 × 10 ⁻¹⁷	This work
ν ₈	CH bend.	1074	9.311	25	3.1 × 10 ⁻¹⁹	This work
ν ₆	CO str.	1216	8.224	25	2.9 × 10 ⁻¹⁷	This work
ν ₅	OH bend.	1380 ^a	7.246	10	2.6 × 10 ^{-18a}	Schutte et al. 1999
ν ₄	CH bend.	1384	7.225	25	3.7 × 10 ⁻¹⁸	This work
ν ₃	C=O str.	1710 ^a	5.848	10	6.7 × 10 ^{-17a}	Schutte et al. 1999
		1708	5.855	25	5.4 × 10 ⁻¹⁷	This work
ν ₁	OH str.	2586	3.867	25	1.4 × 10 ⁻¹⁶	This work
ν ₂	CH str.	2757	3.627			
		2939	3.403			

^aSchutte et al. (1999) relative measurements considering the band strength of the stretching C=O mode at 1710 cm⁻¹ obtained in the gas phase by Marechal (1987) as a reference.

Table 10. Assignments and band strengths of H₂CO ice at 25 K. The assignments are according to Nelander (1980).

Label	Mode	Position cm ⁻¹	Wavelength μm	T K	A cm molec ⁻¹	Reference
ν ₄	CH ₂ wag.	1177	8.496	10	4.8 × 10 ⁻¹⁹	Schutte et al. 1993
		1178	8.489	25	7.2 × 10 ⁻¹⁹	This work
ν ₆	CH ₂ rock.	1244	8.039	10	1.0 × 10 ⁻¹⁸	Schutte et al. 1993
		1247	8.019	25	1.5 × 10 ⁻¹⁸	This work
ν ₃	CH ₂ scis.	1494	6.693	10	3.9 × 10 ⁻¹⁸	Schutte et al. 1993
		1500	6.667	25	5.1 × 10 ⁻¹⁸	This work
ν ₂	C=O str.	1723	5.804	10	9.6 × 10 ⁻¹⁸	Schutte et al. 1993
		1725	5.797	25	1.6 × 10 ⁻¹⁷	This work
ν ₁	CH ₂ s-str.	2822	3.544	10	3.7 × 10 ⁻¹⁸	Schutte et al. 1993
		2829	3.535	25	1.3 × 10 ⁻¹⁷	This work
ν ₅	CH ₂ a-str.	2883	3.469	10	2.8 × 10 ⁻¹⁸	Schutte et al. 1993
		2891	3.459	25	4.7 × 10 ⁻¹⁸	This work
ν ₂ + ν ₆	comb.	2991	3.343	10	1.4 × 10 ⁻¹⁸	Schutte et al. 1993
		2997	3.337	25	3.2 × 10 ⁻¹⁸	This work

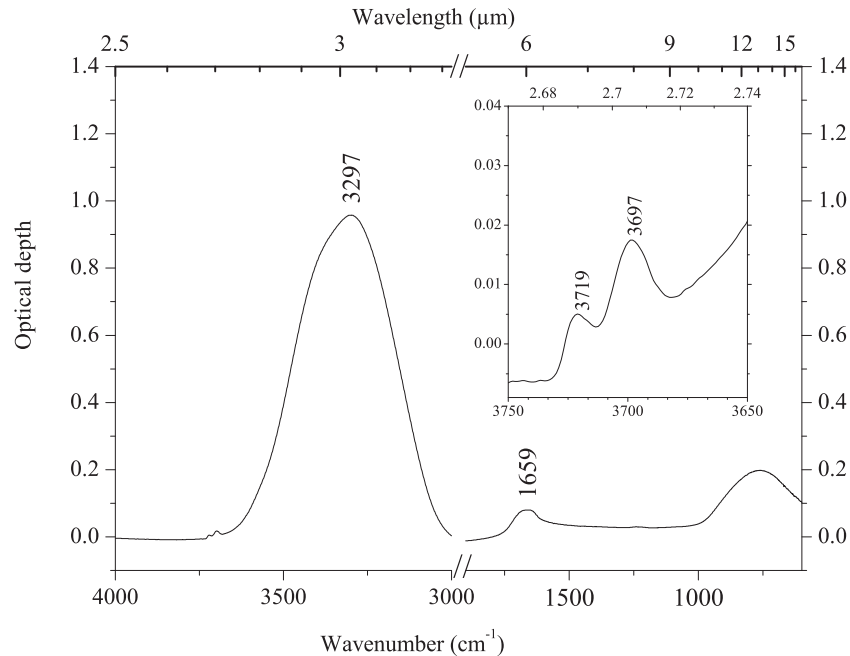


Figure 4. IR spectrum of H₂O ice at 25 K for a thickness of 0.76 μm corresponding to a column density of 2.2×10^{18} molecules cm⁻². The deposition rate was 2.3×10^{15} molecules cm⁻² s⁻¹.

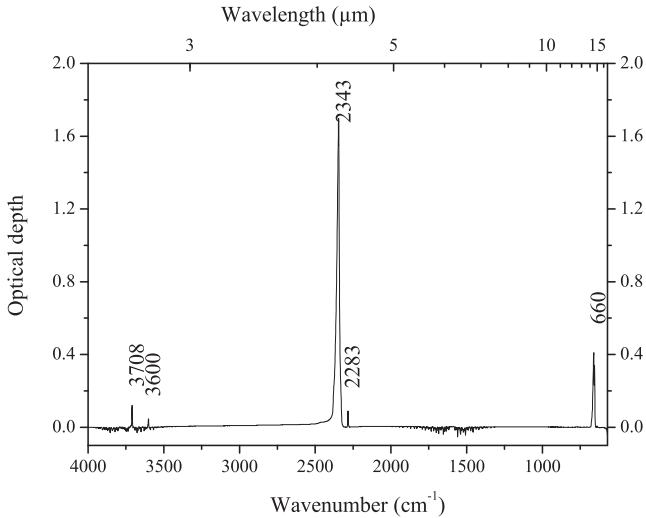


Figure 5. IR spectrum of CO₂ ice at 25 K for a thickness of 0.37 μm corresponding to a column density of 6.5×10^{17} molecules cm^{-2} . The deposition rate was 4×10^{14} molecules $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$.

Our measured band strengths of CO ice are presented in Table 5 together with the results from previous studies. We found only one publication (Jiang et al. 1975) presenting an absolute measurement of the band strength of the 1–0 band. In that study, CO films were formed at 30 K and the thickness was retrieved from the interference pattern using a refractive index of 1.36 and a density of 1.0288 g cm^{-3} corresponding to the crystalline α -phase of solid CO (Vegard 1930). The band strength of Jiang et al. (1975) has been used as a reference by Gerakines et al. (1995) to scale the relative intensity measurement of the 1–0 band of ¹³CO (see Table 5).

Using the recommended density (i.e. $\rho' = 0.80 \text{ g cm}^{-3}$; see Table 2), we recalculate the band strength measured by Jiang et al.

(1975) and find a value which is 25 per cent higher than ours. A possible explanation for this discrepancy could be the value of the refractive index that Jiang et al. (1975) used is about 10 per cent higher than the one recently measured by Baratta & Palumbo (1998). Thus, Jiang et al. (1975) could have overestimated their band strength by 10 per cent reducing to only 15 per cent the difference with our value.

For the 1–0 band of ¹³CO, our band strength is 25 per cent lower than Gerakines et al.'s (1995). This difference is identical to the 1–0 band of ¹²CO which has been used as a reference by Gerakines et al. (1995).

To measure the band strength of the weak 2–0 overtone band, Gerakines et al. (2005) used the 1–0 band of ¹³CO as a reference and found a value two times stronger than ours. We suspect that the rescaling made by Gerakines et al. (2005) has not been done properly for CO.

For the 1–0 mode of ¹²CO, we recommend a band strength of 1.1×10^{-17} cm molecule⁻¹ which corresponds also to the initial value of Jiang et al. (1975) without rescaling process. Note that numerous authors already commonly use this value.

4.4 CH₄ (methane)

The IR spectrum of CH₄ ice at 25 K is shown in Fig. 7. The two most intense features are the fundamental modes ν_4 (1302 cm^{-1}) and ν_3 (3010 cm^{-1}) corresponding, respectively, to the deformation and stretching of the C–H bonds. Numerous combination bands are also observed with lower intensity at 2816, 4202, 4301 and 4529 cm^{-1} .

Our results as well as previous measurements of the band strengths of CH₄ ice are presented in Table 6. Among the absolute measurements, only Hudgins et al. (1993) and Brunetto et al. (2008) have specified the refractive indices used, i.e. 1.33 and 1.329 in close agreement with the value that we recommend (see

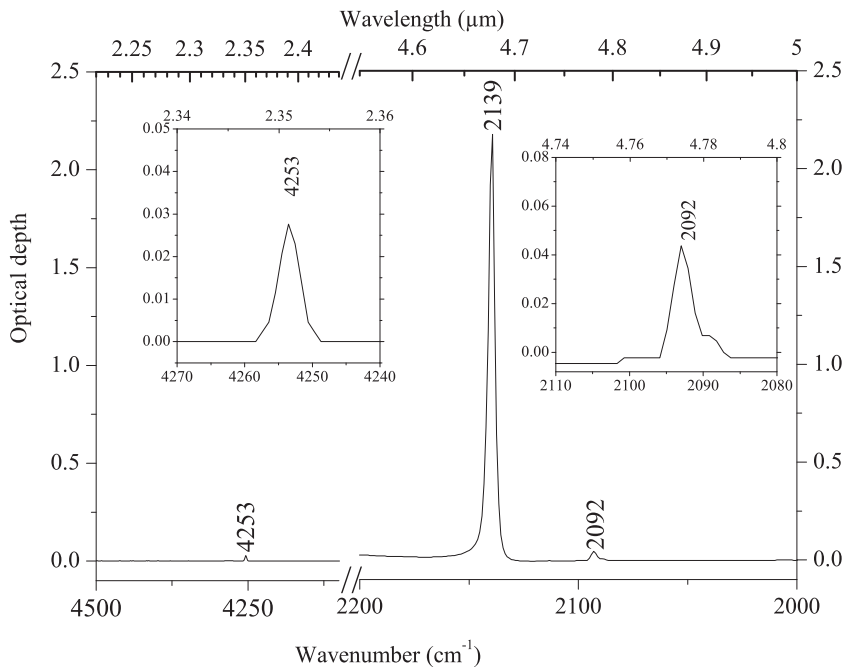


Figure 6. IR spectrum of CO ice at 25 K for a thickness of 0.74 μm corresponding to a column density of 1.3×10^{18} molecules cm^{-2} . The deposition rate was 2×10^{15} molecules $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$.

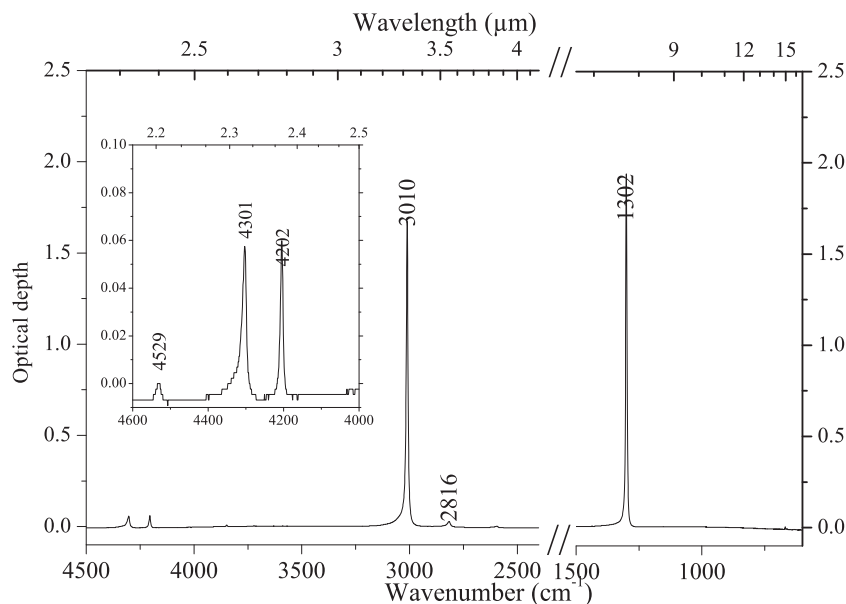


Figure 7. IR spectrum of CH₄ ice at 25 K for a thickness of 1.12 μm corresponding to a column density of 1.8×10^{18} molecules cm⁻². The deposition rate was 2.3×10^{15} molecules cm⁻² s⁻¹.

Table 2). Recalculating the band strengths of Hudgins et al. (1993) and Mulas et al. (1998) with a density of $\rho' = 0.45$ g cm⁻³ gives a good agreement (± 10 per cent) with our value for the ν_4 fundamental mode. A reasonable agreement is also obtained for the ν_3 fundamental mode. On the other side, the values of d'Hendecourt & Allamandola (1986) are larger than ours for both fundamental modes. Concerning the combination modes, we observe differences up to 20 per cent with the values of Brunetto et al. (2008) and a very large difference with Gerakines et al. (2005). But as already discussed by Brunetto et al. (2008), the results obtained by Gerakines et al. (2005) are doubtful.

Finally for CH₄, we retain the very good agreement of our measurements with Hudgins et al. (1993) and Mulas et al. (1998) for the fundamental modes using our recommended density value of $\rho' = 0.45$ g cm⁻³. Note that the band strengths are slightly higher than the values found by Boogert et al. (1997) which are currently used by astrophysical community and derived from the measurements of Hudgins et al. (1993).

4.5 NH₃ (ammonia)

The IR spectrum of pure NH₃ ice at 25 K is shown in Fig. 8. The observed bands are due to the fundamental modes ν_2 (1069 cm⁻¹), ν_4 (1630 cm⁻¹), ν_1 (3202 cm⁻¹) and ν_3 (3376 cm⁻¹).

Table 7 presents our measured band strengths of NH₃ and the values found in the literature. The large absorption between 3100 and 3500 cm⁻¹ is due to the overlapping asymmetric (ν_3) and symmetric (ν_1) N–H stretching modes. Since these modes cannot be resolved we have integrated the whole feature to determine the band strength. The band corresponding to the deformation mode (ν_4) presents a very long wing towards shorter wavenumber which makes the definition of the integration limits very difficult and thus no band strength has been calculated for this mode.

Comparing with the only publication (d'Hendecourt & Allamandola 1986) reporting absolute measurements we found a very good

agreement for the band strengths. But the values diverge when applying the recommended ice density.

4.6 CH₃OH (methanol)

The IR spectrum of pure CH₃OH ice at 25 K is shown in Fig. 9. In Table 8, we list the observed absorption bands. CH₃ and OH bending modes overlap and cannot be distinguished around 1460 cm⁻¹ in pure solid phase. The entire absorption between 2700 and 3600 cm⁻¹ is due to three different stretching modes of CH₃ and OH. Therefore, we chose to integrate the whole absorption system between 2700 and 3600 cm⁻¹.

Our results for the band strengths of CH₃OH ice are presented in Table 8 using the refractive index measured in the liquid phase and the density of the crystalline α -phase. Among the previous absolute measurements, only Hudgins et al. (1993) has specified the refractive index and the density that were used to calculate the column density of their CH₃OH film. Those values are identical to ours, so that both sets of band strengths are directly comparable. Nevertheless, our band strengths are about 40 per cent lower than the values found by Hudgins et al. (1993). We cannot find any explanation for this difference. d'Hendecourt & Allamandola (1986) and Palumbo, Castorina & Strazzulla (1999) did not specify the densities and refractive indices used to calculate the column densities of their films but their band strengths are intermediate between ours and Hudgins et al. (1993) values.

4.7 HCOOH (formic acid)

The IR spectrum of pure HCOOH ice at 25 K is shown in Fig. 10. It is very similar to the spectrum obtained by Bisschop et al. (2007). The observed features are indicated in Fig. 10 and their assignments are given in Table 9.

No absolute measurements of pure ice film of HCOOH at low temperature are available in the literature. A summary of previous estimated values in the gas phase, in solid phase diluted in H₂O and by theoretical calculations is given in Table 3 of Bisschop

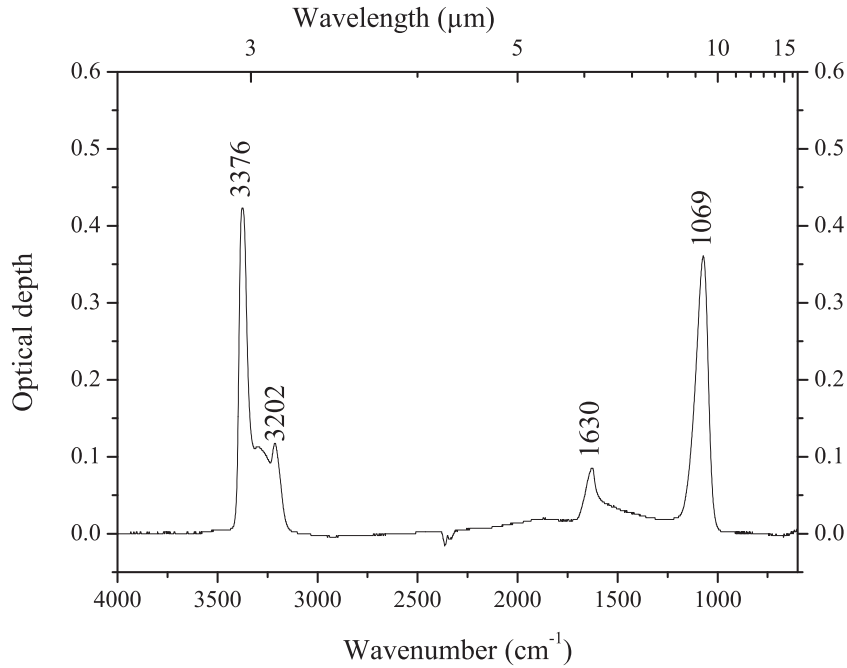


Figure 8. IR spectrum of NH_3 ice at 25 K for a thickness of $0.65 \mu\text{m}$ corresponding to a column density of $1.7 \times 10^{18} \text{ molecules cm}^{-2}$. The deposition rate was $1.3 \times 10^{15} \text{ molecules cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

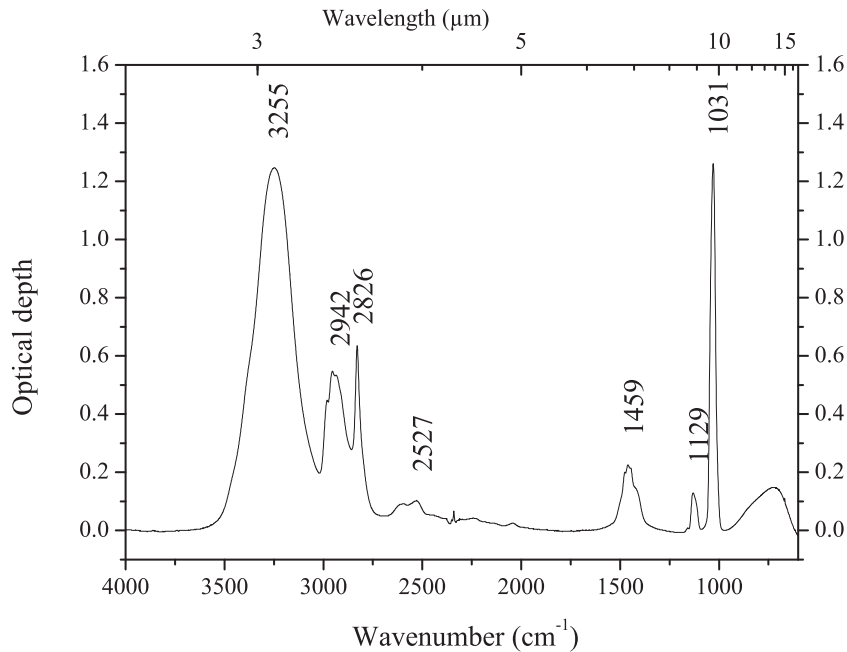


Figure 9. IR spectrum of CH_3OH ice at 25 K for a thickness of $1.9 \mu\text{m}$ corresponding to a column density of $3.5 \times 10^{18} \text{ molecules cm}^{-2}$. The deposition rate was $2.0 \times 10^{15} \text{ molecules cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

et al. (2007). The band strengths currently used in the astrophysical community are those of Schutte et al. (1999) which have been measured relatively to the value of $6.7 \times 10^{-17} \text{ cm molecule}^{-1}$ for the stretching $\text{C}=\text{O}$ mode at 1710 cm^{-1} . The latter value was obtained in the gas phase by Marechal (1987). Table 9 presents our results for pure HCOOH ice together with those of Schutte, Allamandola & Sandford (1993). Comparing the values, we found a band strength 40 per cent higher for the feature around 1380 cm^{-1}

and 20 per cent lower at 1708 cm^{-1} . We have also compared our spectrum with the spectrum of Bisschop et al. (2007) and found almost identical relative intensities for the 1380 and 1708 cm^{-1} features. Thus, we are confident in our measurements, and recommend using our new values (Table 9). But the refractive index and the density used to calculate the column density are those of the liquid phase leading to a large uncertainty on the solid phase band strength.

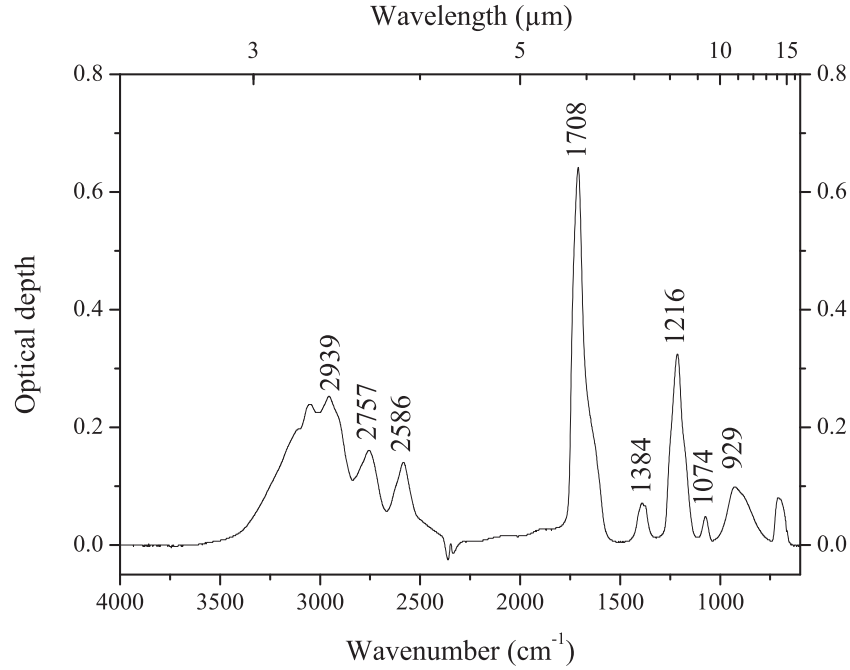


Figure 10. IR spectrum of HCOOH ice at 25 K for a thickness of $0.56 \mu\text{m}$ corresponding to a column density of $8.9 \times 10^{17} \text{ molecules cm}^{-2}$. The deposition rate was $2.9 \times 10^{15} \text{ molecules cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

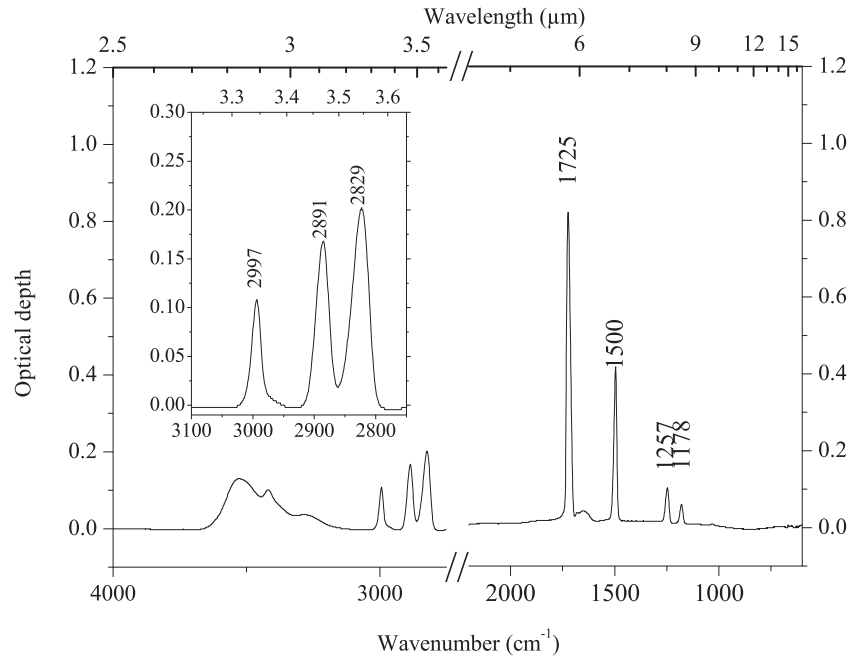


Figure 11. IR spectrum of H_2CO ice at 25 K for a thickness of $1.19 \mu\text{m}$ corresponding to a column density of $2.4 \times 10^{18} \text{ molecules cm}^{-2}$. The deposition rate was $1.2 \times 10^{15} \text{ molecules cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

4.8 H_2CO (formaldehyde)

The IR spectrum of pure H_2CO ice at 25 K is shown Fig. 11. The assignments of the most intense features are given in Table 10.

Schutte et al. (1993) measured solid H_2CO band strengths. The published values were first obtained from a $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{CO} = 100:3$ ice mixture by taking the 760 cm^{-1} libration mode of H_2O as a reference and using the band strength measured by D'Hendecourt & Allamandola (1986). The contribution of pure H_2CO was then

derived by scaling the relative areas of the infrared features and assuming that the 1720 cm^{-1} feature has the same band strength in both the pure H_2CO and the $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{CO}$ ice mixture. Table 10 presents the measured band strength of pure H_2CO ice. Those values are about 50 per cent higher than previous measurements by Schutte et al. (1993). Such a discrepancy can be explained by the fact that mixing with water often changes the absorption (Kerkhof, Schutte & Ehrenfreund 1999). A large uncertainty remains since we use a density value determined in the

liquid phase and an arbitrary value for the refractive index (see Section 3).

5 DISCUSSION AND ASTROPHYSICAL IMPLICATIONS

Infrared space telescopes such as *ISO* and *Spitzer* allowed the identification of numerous molecules in the icy dust grain mantles of the ISM. Quantifying the observed molecules is essential to understand the physico-chemical evolution of the icy objects.

In this paper, we have determined infrared band strengths for several molecules in pure condensed form at 25 K. Uncertainties are generally better than 10 per cent when the optical indices at visible wavelengths and the densities are well constrained but can be much higher due to the difficulty to determine the column densities of our samples.

For CO₂, CO, CH₄ and NH₃, the densities and the optical indices at visible wavelengths of pure ices films were found in the literature (see Section 3) and seem to be reliable. Using the recommended densities, the band strengths measured for these four molecules are in agreement with previous determinations within 20 per cent uncertainty.

For solid HCOOH, H₂CO and amorphous CH₃OH, the refractive indices and densities have never been measured. For porous amorphous H₂O, we are unable to characterize the porosity. Thus, we cannot determine accurately the band strengths of these four molecules. We find differences with previous determinations up to 50 per cent. For CH₃OH, the comparison of our spectra with Galvez et al. (2009) shows that we formed a low temperature amorphous phase of CH₃OH ice. As the density of this amorphous phase is unknown, we have used the value of the crystalline α -phase. For the porous amorphous water ice, the porosity and thus the density cannot be determined precisely. In that case, the band strengths could be underestimated since the measurements of Cholette et al. (2009) showed that the absorption of water could decrease with increasing porosity. For H₂CO and HCOOH, we used available liquid phase values for optical indices and densities. For H₂CO, the previous measurements were performed in ice mixture dominated by H₂O (Schutte et al. 1993) and for HCOOH only relative measurements using gas phase values as a reference were performed (Schutte et al. 1999). Thus, it is not surprising to find large differences in the literature for H₂CO and HCOOH ices. The lack of knowledge of the optical indices and densities of pure molecules leads to large uncertainties on the band strengths. We recommend to use the band strengths determined in this work, except for H₂O. Indeed, for each molecule, the given band strengths were obtained from four different series of measurements, each one containing more than 50 spectra of the pure molecule. Note that the band strengths do not show any significant deviation in our deposition rate studied range.

Table 11 gathers the band strengths (and their original references) used by Boogert et al. (2008), Pontoppidan et al. (2008), Oberg et al. (2008) and Bottinelli et al. (2010) to calculate molecular abundances from *Spitzer* spectra. For H₂O, CO₂ and CO, pure ice band strengths have been employed by the authors and the comparison with our values is straightforward. For all three molecules, the difference with our values is lower than the measurement uncertainty. For all the other molecules, the band strengths used to retrieve the column densities in the ISM have been measured in mixtures with water. For CH₃OH and NH₃ in water, the band strengths have been measured by Kerkhof et al. (1999) relatively to pure ice films measurements. For NH₃, our recommended value is in agreement with the one of d'Hendecourt & Allamandola (1986; see Section 4.5), which has

Table 11. Comparison between band strengths of main bands advised in this study and the ones that have been used by Boogert et al. (2008), Pontoppidan et al. (2008), Oberg et al. (2008), and Bottinelli et al. (2010) to retrieve quantitatively the column densities of ices.

ice	Mode	Position (cm ⁻¹)	Wavelength (μ m)	Used A (10 ¹⁷ cm molecule ⁻¹)	Observational references	Experimental references	Ice state	Advised A (10 ¹⁷ cm molecule ⁻¹)	% discrepancy
H ₂ O	a-str.	3333	3.000	20	Boogert et al. 2008	Hagen et al. 1981	pure	20	0
CO ₂	Bend	660	15.15	1.10	Pontoppidan et al. 2008	Gerakines et al. (1995) and Yamada & Person (1964)	pure	1.20	+9
CO	str ¹² C=O	2139	4.675	1.10	Pontoppidan et al. 2008	Gerakines et al. 1995	pure	1.12	+2
CH ₄	Bend	1302	7.680	0.47	Oberg et al. 2008	Boogert et al. 1997 and Hudgins et al. (1993)	H ₂ O:CH ₄ = 20:1		
CH ₃ OH	CO stretch	1027	9.737	1.6	Boogert et al. (2008)	Kerkhof et al. 1999	H ₂ O:CH ₃ OH = 8.9:1	0.95	-40
NH ₃	Umbrella	1069	9.355	1.30	Boogert et al. 2008	Kerkhof et al. 1999	H ₂ O:NH ₃ = 11:1	1.25	-4
HCOOH	OH bend	1379	7.252	0.26	Boogert et al. 2008	Schutte et al. 1999	H ₂ O:HCOOH = 10:1		
H ₂ CO	C=O str.	1725	5.797	0.96	Boogert et al. 2008	Schutte et al. 1993	H ₂ O:H ₂ CO = 100:3		

been used as a reference by Kerkhof et al. (1999). Thus, our work on NH_3 confirms the actual quantification of this molecule in the ISM. For CH_3OH , our results are 40 per cent lower than previous values obtained by d'Hendecourt & Allamandola (1986) and Hudgins et al. (1993; see Section 4.6) which has been used as a reference by Kerkhof et al. (1999). In this case, the column densities and abundances of CH_3OH , retrieved from the observations could have been overestimated. The experimental procedure used to measure the reference band strengths of CH_4 , HCOOH and H_2CO mixed with H_2O does not allow a rescaling process. For those molecules, we cannot directly compare our values with the ones used to calculate the column densities in the ISM. Nevertheless, we have to keep in mind that (i) the density of CH_4 used by Hudgins et al. (1993) was overestimated by a factor of 2 (see section 4.4) (ii) the HCOOH ice band strengths by Schutte et al. (1999) have been determined relatively to gas phase measurements (see Section 4.7) and (iii) the measurements of the H_2CO ice band strengths by Schutte et al. (1993) have been performed in mixtures with water taking the libration mode of water as a reference (see Section 4.8). For all three molecules, we found discrepancies on the band strengths as high as 50 per cent with the values used to retrieve the column densities in the ISM.

The abundances of CH_3OH , CH_4 , H_2CO and HCOOH in the ISM could thus be very different than presently thought due to large inaccuracies on the measured band strengths.

6 CONCLUSION

Band strengths are essential to determine column densities from infrared observations in the ISM. We have reviewed refraction indices at visible wavelength, densities and infrared band strengths of pure solid H_2O , CO , CO_2 , CH_3OH , NH_3 , CH_4 , HCOOH and H_2CO . New laboratory values of the A -value were determined and compared with the literature. Despite the difficulty to compare measurements done in different experimental conditions, we discuss the reliability of refraction indices, densities and band strengths for pure ices.

For CO_2 , CO , CH_4 and NH_3 , refraction indices and densities are found in the literature. Band strengths determined in this work are in good agreement with previous determinations within a 20 per cent uncertainty.

For the porous amorphous H_2O ice films, the porosity and density remain largely uncertain leading to very large uncertainties on the band strengths. But the value given by Hagen et al. (1981) seems to be valid for compact amorphous ice. Concerning pure amorphous CH_3OH , H_2CO and HCOOH , the densities and refractive indices are unknown leading to large uncertainties on their band strengths. New determinations are proposed in this work.

For porous amorphous H_2O as well as for CH_3OH , H_2CO and HCOOH , further works are required to diminish the uncertainties. Future works should include simultaneous measurements of the thickness, density and infrared spectra of ices. Such simultaneous measurements are possible with an experimental setup similar to the one used by Wood & Roux (1982) including a quartz-crystal microbalance in conjunction with a dual-angle laser interference technique to measure simultaneously the thickness and the density of the ice film as well as an infrared spectrometer.

Finally, we show that the band strengths used to calculate the column densities and abundances of CH_4 , CH_3OH , HCOOH and H_2CO are inaccurate leading to some doubts on the real abundances of these four molecules in the ices of the ISM.

ACKNOWLEDGEMENTS

We would like to acknowledge UPEC (Université Paris-Est Créteil), INSU (Institut National des Sciences de l'Univers), EPOV CNRS program (Environnements Planétaires et Origines de la Vie) and the DIM ACAV (Astrophysique et Conditions d'Apparition de la Vie) for funding in support of the OREGOC experiment. This study was supported by the CNES (Centre National d'Etudes Spatiales), in the framework of the ROSETTA/COSIMA instrument project. We would like also to thank the ESEP Labex (Exploration Spatiale des Environnements Planétaires).

REFERENCES

- Baratta G. A., Palumbo M. E., 1998, *J. Opt. Soc. Am. A*, 15, 3076
 Berland B. S., Brown D. E., Tolbert M. A., George S. M., 1995, *Geophys. Res. Lett.*, 22, 3493
 Bisschop S. E., Fuchs G. W., Boogert A. C. A., van Dishoeck E. F., Linnartz H., 2007, *A&A*, 470, 749
 Boogert A. C. A. et al., 2008, *ApJ*, 678, 985
 Boogert A. C. A., Schutte W. A., Helmich F. P., Tielens A., Wooden D. H., 1997, *A&A*, 317, 929
 Bottinelli S. et al., 2010, *ApJ*, 718, 1100
 Briani G., Fray N., Cottin H., Benilan Y., Gazeau M. C., Perrier S., 2013, *Icarus*, 226, 541
 Brown D. E., George S. M., Huang C., Wong E. K. L., Rider K. B., Smith R. S., Kay B. D., 1996, *J. Phys. Chem.*, 100, 4988
 Brunetto R., Caniglia G., Baratta G. A., Palumbo M. E., 2008, *ApJ*, 686, 1480
 Cholette F., Zubkov T., Smith R. S., Dohnalek Z., Kay B. D., Ayotte P., 2009, *J. Phys. Chem. B*, 113, 4131
 Dartois E., 2005, *Space Sci. Rev.*, 119, 293
 Dawes A. et al., 2007, *J. Chem. Phys.*, 126, 244711
 d'Hendecourt L. B., Allamandola L. J., 1986, *Astron. Astrophys. Suppl. Ser.*, 64, 453
 Dohnalek Z., Kimmel G. A., Ayotte P., Smith R. S., Kay B. D., 2003, *J. Chem. Phys.*, 118, 364
 Escribano R. M., Caro G. M. M., Cruz-Díaz G. A., Rodríguez-Lazcano Y., Mate B., 2013, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 110, 12899
 Galvez O., Mate B., Martín-Llorente B., Herrero V. J., Escribano R., 2009, *J. Phys. Chem. A*, 113, 3321
 Gerakines P. A., Bray J. J., Davis A., Richey C. R., 2005, *ApJ*, 620, 1140
 Gerakines P. A., Schutte W. A., Greenberg J. M., Vandishoeck E. F., 1995, *A&A*, 296, 810
 Ghormley J. A., Hochenad C. J., 1971, *Science*, 171, 62
 Gibb E. L., Whittet D. C. B., Boogert A. C. A., Tielens A., 2004, *ApJS*, 151, 35
 Hagen W., Tielens A., Greenberg J. M., 1981, *Chem. Phys.*, 56, 367
 Hollenberg J., Dows D. A., 1961, *J. Chem. Phys.*, 34, 1061
 Hudgins D. M., Sandford S. A., Allamandola L. J., Tielens A., 1993, *ApJS*, 86, 713
 Jiang G. J., Person W. B., Brown K. G., 1975, *J. Chem. Phys.*, 62, 1201
 Kerkhof O., Schutte W. A., Ehrenfreund P., 1999, *A&A*, 346, 990
 Landolt H., Börnstein R., 1971, *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik. Band II.* Springer Verlag, Berlin, p. 944
 Le Roy L., Briani G., Briois C., Cottin H., Fray N., Thirkell L., Poulet G., Hilchenbach M., 2012, *Planet Space Sci.*, 65, 83
 Loerting T. et al., 2011, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 8783
 Marechal Y., 1987, *J. Chem. Phys.*, 87, 6344
 Mastrapa R. M., Sandford S. A., Roush T. L., Cruikshank D. P., Ore C. M. D., 2009, *ApJ*, 701, 1347
 Mate B., Galvez O., Herrero V. J., Escribano R., 2009, *ApJ*, 690, 486
 Mulas G., Baratta G. A., Palumbo M. E., Strazzulla G., 1998, *A&A*, 333, 1025

- Narten A. H., 1976, *J. Chem. Phys.*, 64, 1106
- Nelander B., 1980, *J. Chem. Phys.*, 73, 1026
- Oberg K. I., Boogert A. C. A., Pontoppidan K. M., Blake G. A., Evans N. J., Lahuis F., van Dishoeck E. F., 2008, *ApJ*, 678, 1032
- Oberg K. I., Boogert A. C. A., Pontoppidan K. M., van den Broek S., van Dishoeck E. F., Bottinelli S., Blake G. A., Evans N. J., 2011, *ApJ*, 740, 109
- Palumbo M. E., Castorina A. C., Strazzulla G., 1999, *A&A*, 342, 551
- Pipes J. G., Roux J. A., Smith A. M., Scott H. E., 1978, *AIAA J.*, 16, 984
- Pontoppidan K. M. et al., 2008, *ApJ*, 678, 1005
- Quirico E., Schmitt B., 1997, *Icarus*, 128, 181
- Romanescu C., Marschall J., Kim D., Khatiwada A., Kalogerakis K. S., 2010, *Icarus*, 205, 695
- Roux J. A., Wood B. E., Smith A. M., Plyler R. R., 1980, *Arnold Engineering Development Center Int. Rep. AEDC-TR-79*, AEDC, Arnold Air Force Base
- Rowland B., Devlin J. P., 1991, *J. Chem. Phys.*, 94, 812
- Rowland B., Fisher M., Devlin J. P., 1991, *J. Chem. Phys.*, 95, 1378
- Sandford S. A., Allamandola L. J., 1993, *ApJ*, 417, 815
- Satorre M. A., Domingo M., Millan C., Luna R., Vilaplana R., Santonja C., 2008, *Planet Space Sci.*, 56, 1748
- Satorre M. A., Leliwa-Kopystynski J., Santonja C., Luna R., 2013, *Icarus*, 225, 703
- Schulze W., Abe H., 1980, *Chem. Phys.*, 52, 381
- Schutte W. A., Allamandola L. J., Sandford S. A., 1993, *Icarus*, 104, 118
- Schutte W. A. et al., 1999, *A&A*, 343, 966
- Seiber B. A., Wood B. E., Smith A. M., Muller P. R., 1970, *Science*, 170, 652
- Torrie B. H., Binbrek O. S., Strauss M., Swainson I. P., 2002, *J. Solid State Chem.*, 166, 415
- Vegard L., 1930, *Z. Phys.*, 61, 185
- Warren S. G., 1986, *Appl. Opt.*, 25, 2650
- Weast R. C., Astle M. J., 1985, *CRC Handbook of Data on Organic Compounds*. CRC Press, Boca Raton, Florida, p. 968
- Westley M. S., Baratta G. A., Baragiola R. A., 1998, *J. Chem. Phys.*, 108, 3321
- Wood B. E., Roux J. A., 1982, *J. Opt. Soc. Am.*, 72, 720
- Yamada H., Person W. B., 1964, *J. Chem. Phys.*, 41, 2478
- Zanchet A., Rodriguez-Lazcano Y., Galvez O., Herrero V. J., Escribano R., Mate B., 2013, *ApJ*, 777, 26

This paper has been typeset from a $\text{\TeX}/\text{\LaTeX}$ file prepared by the author.

4 Chapitre 4 Caractérisation du processus de photolyse : Etude de l'influence de la longueur d'onde de photolyse sur la chimie du CH₄ et du CO₂.

La photochimie décrite dans la partie 2.2 (chapitre 2) présente un intérêt majeur pour la chimie des glaces dans les milieux astrophysiques. En effet, les molécules présentes dans le milieu interstellaire sont soumises à différentes sources d'énergies dont les flux de photons VUV. Les photons qui sont absorbés et qui conduisent à des processus de photodissociation dans les manteaux glacés des grains interstellaires pourraient être en partie responsable de la formation de la matière organique réfractaire. Dans un contexte cométaire, les noyaux ainsi que les grains présents dans la coma sont également soumis à un flux de photons VUV provenant du rayonnement solaire. Dans les simulations présentées dans cette thèse, les photons VUV utilisés sont issus de deux types de lampes à plasma d'hydrogène décrites dans la partie 2.1.3.

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'influence de la longueur d'onde sur la photochimie du CH₄ et du CO₂ en déterminant certains rendements quantiques. Il ne s'agit pas ici de simuler la chimie du milieu interstellaire dans toute sa complexité mais de montrer l'influence de la longueur d'onde de photolyse sur des films de glaces de nature chimique simple. Pour mettre en évidence cette influence, des dépôts identiques seront successivement photolysés avec des lampes possédant des spectres d'émission différents.

4.1 Pourquoi étudier l'influence de la longueur d'onde?

Nous avons vu dans la partie 2.2 (chapitre 2) que la vitesse de la réaction de photolyse $AB \rightarrow A+B$ est définie par la constante de photolyse J (s⁻¹), dans le cas d'un dépôt optiquement mince. Cette constante est définie comme :

$$J = \int \sigma_{\lambda} \times I_{\lambda} \times \phi_{\lambda} \times d\lambda \text{ (Equation 4.1)}$$

Pour un faisceau de lumière polychromatique, cette constante est une valeur intégrée sur les longueurs d'ondes, et ne dépend donc pas de la longueur d'onde. Par contre, tous les paramètres qui la composent à savoir, la section efficace d'absorption σ_{λ} (cm²), le rendement quantique de photolyse ϕ_{λ} et l'irradiance spectrale I_{λ} (photons.cm⁻².s⁻¹.nm⁻¹) dépendent de la longueur d'onde.

Dans la littérature, des photolyses de films de glaces, notamment de CH₄ et CO₂, ont déjà été entreprises, notamment par Gerakines *et al.* (1996), Oberg *et al.* (2011) et Cottin *et al.* (2003). Ces auteurs ont simplifié considérablement les formules liées à la cinétique en faisant, souvent de manière implicite, l'hypothèse que la section efficace σ (cm²) et le

rendement quantique primaire Φ ne dépendent pas de la longueur d'onde. Si σ et ϕ ne dépendent pas de la longueur d'onde, dans ce cas la constante de photolyse J devient :

$$J = \sigma \times \phi \times \int I_{\lambda} \times d\lambda \text{ (Equation 4.2)}$$

Dans ce cas, la constante de photolyse peut s'écrire :

$$J = \sigma_{\text{destruction ou formation}} \times I \text{ (Equation 4.3)}$$

Avec I l'irradiance incidente ($\text{ph.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) et $\sigma_{\text{destruction ou formation}}$ le produit entre la section efficace d'absorption et le rendement quantique du processus considéré.

La vitesse de photolyse associée à une transformation chimique d'un dépôt optiquement mince est définie comme :

$$\frac{dN}{dt} = -J \times N \text{ (Equation 4.4)}$$

$$N_t = N_o \times e^{-J \times t} \text{ (Equation 4.5)}$$

En tenant compte de ces hypothèses, la variation temporelle de la densité de colonne du film photolysé est :

$$N_t = N_o \times e^{-\sigma_{\text{dest}} \times I \times t} \text{ (Equation 4.6)}$$

Gerakines et al. (1996) , Cottin et al. (2003), Oberg et al. (2011) ont estimé la valeur de l'irradiance incidente de leur lampe et ont suivi les densités de colonne de leur film de glace en fonction du temps de photolyse. En utilisant l'équation 4.6, ils déterminent alors des valeurs de $\sigma_{\text{destruction}}$ ou $\sigma_{\text{production}}$ indépendamment de la longueur d'onde.

L'objectif du travail présenté ici est l'étude de l'influence de la longueur d'onde sur la chimie des glaces. Pour cela, plusieurs étapes sont nécessaires :

- Tout d'abord il faut quantifier l'irradiance spectrale des différentes lampes utilisées,
- Ensuite il est nécessaire de quantifier les photons réellement absorbés par les glaces déposées,
- Puis comparer nos résultats avec les photolyses déjà effectuées dans la littérature notamment avec celles effectuées par Gerakines et al. (1996), Oberg et al. (2011), Cottin et al. (2003).
- Enfin déterminer le rendement quantique de production des photoproduits des glaces étudiées en fonction des conditions de photolyses.

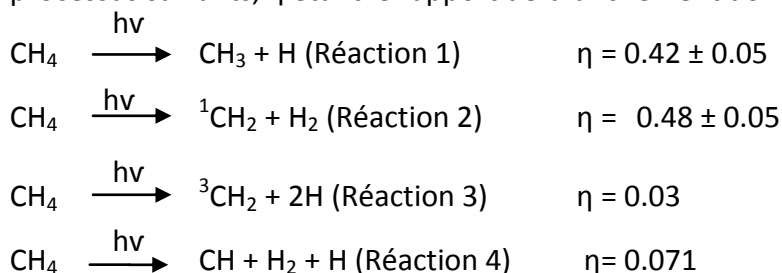
4.2 Photolyse du CH_4

Dans cette partie, nous présenterons le travail expérimental dont l'objectif est d'étudier la dépendance en longueur d'onde des processus de photolyse du CH_4 et en

particulier des rendements quantiques de production des espèces produites. Avant la présentation des résultats expérimentaux, je présenterai rapidement notre connaissance sur la photolyse du CH₄.

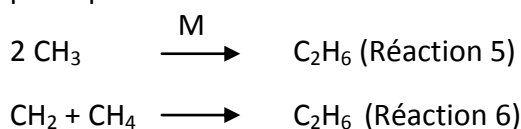
4.2.1 La photolyse du CH₄.

La photolyse du CH₄ a été étudiée principalement en phase gazeuse. Quand une molécule de CH₄ absorbe un photon à 121.6 nm, elle peut se dissocier selon l'un des processus suivants, η étant le rapport de branchement donné par Gans *et al.* (2011) :



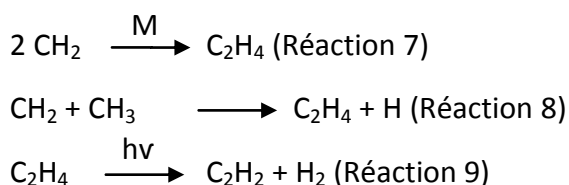
En phase gazeuse, les principales voies de destruction du méthane est la formation des radicaux CH₂ et CH₃. Il faut noter que Gans *et al.* (2013) ont montré que ces rapports de branchements dépendent de la longueur d'onde.

A 121.6 nm, Romanzin *et al.* (2010) ont montré que l'éthane (C₂H₆) est le principal photoproduit stable formé selon:

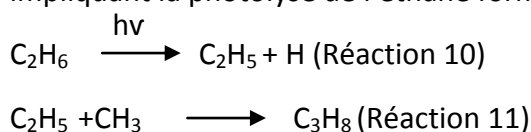


En phase gazeuse, d'après des modèles de l'atmosphère de Titan (Hebrard *et al.* 2006), la production d'éthane est très majoritairement due à la recombinaison de deux radicaux CH₃ en présence d'un tiers corps.

D'autres produits de la photolyse peuvent aussi se former comme l'éthylène (C₂H₄) et l'acétylène (C₂H₂) en présence d'un tiers corps M, selon les réactions suivantes (Hebrard *et al.* 2006):



Le propane (C₃H₈) est également produit et pourrait provenir de la photolyse secondaire, impliquant la photolyse de l'éthane formé selon les réactions :



En phase solide, la photolyse VUV du CH_4 a été étudiée par Gerakines et al. (1996), Baratta *et al.* (2002), Cottin et al. (2003), Moore & Hudson (2003), Oberg *et al.* (2010). Des études de l'irradiation du CH_4 solide par des ions (Baratta et al. 2002 ; de Barros *et al.* 2011), des protons (Kaiser & Roessler 1998 ; Moore & Hudson 2003) et des électrons (Bennett *et al.* 2006) sont également décrites dans la littérature.

La figure 4.1 résume de manière très simplifiée les principaux intermédiaires réactifs et photoproduits stables obtenus en photolysant du CH_4 pur. Cette figure provient de Oberg et al. (2010).

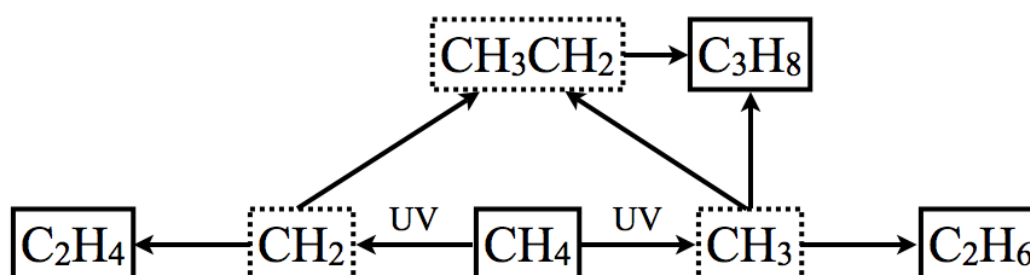


Figure 4.1 : Schéma simplifié des principaux intermédiaires réactifs et photoproduits obtenus lors de la photolyse du CH_4 pur. Cette figure est tirée d' Oberg et al. (2010).

4.2.2 Protocoles expérimentaux et conditions d'analyses

Des films de CH_4 pur, ayant des densités de colonnes N_1 et N_2 , sont déposées puis photolysés par deux lampes VUV différentes : la lampe E-lux et la lampe micro-ondes à plasma d'hydrogène surmontée d'un hublot en CaF_2 (Chapitre 2, partie 2.1.3). Le choix de ces deux lampes est basé sur la volonté d'isoler l'émission de l'hydrogène atomique à Lyman α et celle de l'hydrogène moléculaire entre 125 et 160 nm. Les expérimentations de photolyse du méthane sont résumées dans le tableau 4.1. Avec chacune des deux lampes, deux dépôts ayant des densités de colonnes différentes ont été photolysés ; 4 expériences de photolyse sont donc présentées dans cette partie.

La densité de colonne du CH_4 a été déterminée grâce à l'intégration de ses bandes infrarouges les plus intenses situées à 3010 cm^{-1} et à 1300 cm^{-1} (Figure 4.2). Les sections efficaces intégrées utilisées sont celles que j'ai mesurées précédemment (Bouilloud *et al.* 2015) et présentées dans le chapitre 3 : 1.1×10^{-17} et $8.0 \times 10^{-18}\text{ cm.molécule}^{-1}$ pour les bandes à 3010 cm^{-1} et 1300 cm^{-1} respectivement. Les valeurs des densités de colonne des quatre films sont résumées dans le tableau 4.1. L'incertitude sur les sections efficaces intégrées est de 20% et celle sur l'intégration des bandes intenses et bien isolées dans le spectre est supposée négligeable. L'incertitude sur les densités de colonnes du méthane est estimée à 20%.

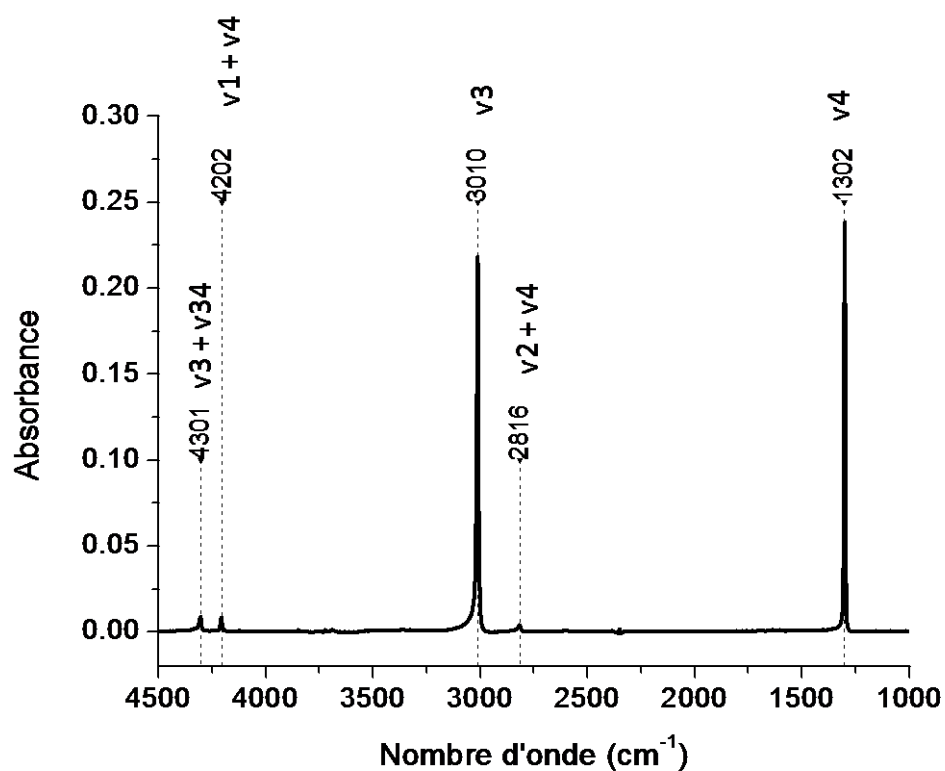


Figure 4.2: Spectre infrarouge avant la photolyse d'un dépôt de CH₄ ayant une densité de colonne de $(5.8 \pm 1.2) \times 10^{17}$ molécules.cm⁻².

Paramètres	Lampe E-Lux (Lyman α + 147 nm)		Lampe micro-ondes Avec fenêtre en CaF ₂ (140-170 nm)	
Densité de colonne (10 ¹⁷ molécules.cm ⁻²)	5.8 \pm 1.2	13 \pm 3	5.9 \pm 1.2	13 \pm 3
Irradiance incidente (10 ¹² photons.cm ⁻² .s ⁻¹)	5.5 \pm 3.6		54 \pm 35	
Irradiance absorbée (10 ¹² photons.cm ⁻² .s ⁻¹)	3.8	4.0	5.2	7.4
Durée de la photolyse (heures)	5.4		4	
Fluence incidente totale (10 ¹⁷ photons.cm ⁻²) [Irradiance incidente \times durée]	1.1		7.8	
Fluence absorbée totale (10 ¹⁶ photons.cm ⁻²) [Irradiance absorbée \times durée]	7.4	7.8	7.5	10.7

Tableau 4.1: Conditions de photolyse du CH₄.

L'irradiance incidente a été mesurée pour chacune des deux lampes, avant et après la photolyse de chaque film de CH₄. Une variation de l'irradiance inférieure à 10% a été observée avant et après des expériences avec une même lampe. La méthode d'actinométrie utilisée est la photolyse d'O₂ qui a été détaillée dans la partie 2.2.2 (chapitre 2). L'irradiance incidente indiquée dans le tableau 4.1 est celle qui a été mesurée avant la photolyse des deux films de CH₄ pur. Elle est de 5.5×10^{12} photons.cm⁻².s⁻¹ pour la lampe E-Lux et de 5.4×10^{13} photons.cm⁻².s⁻¹ pour la lampe micro-ondes (Tableau 4.1). L'irradiance incidente de la lampe micro-ondes est donc 10 fois plus élevée que celle de la lampe E-Lux. L'incertitude sur le rendement quantique de O₂ → O₃ donnée par Fulvio *et al.* (2014) est de 35% et celle sur la densité de colonne de O₃ est estimée à 30% (20% sur la section efficace intégrée et 10% sur la correction de la ligne de base). L'irradiance incidente s'accompagne donc d'une incertitude totale de l'ordre de 65% ; Néanmoins les incertitudes provenant du rendement quantique de production de O₃ et de la section efficace intégrée de O₃ sont systématiques et s'appliquent de la même manière à toutes les mesures.

4.2.3 Identification et quantification des produits de la photolyse du CH₄

Durant les photolyses avec les lampes micro-ondes et E-Lux, les produits de photolyse détectés sont sensiblement les mêmes. Des spectres infrarouges obtenus avant et après photolyse, mettant en évidence l'apparition des certains photoproduits sont présentés sur la Figure 4.3. Ces spectres ont été décalés en absorbance pour plus de clarté. Les différentes identifications sont résumées dans le tableau 4.2. Le photoproduit le plus facilement détectable, en particulier grâce à sa bande située à 2977 cm⁻¹ est l'éthane. Une faible signature de C₂H₂ à 3269 cm⁻¹ n'est observée clairement que lors de l'utilisation de la lampe micro-ondes. Selon les équations 8 et 9, C₂H₂ est produit suite à la photolyse de C₂H₄, molécule formée lors de la recombinaison de deux radicaux CH₂. C₂H₄ n'est pas observé sur les spectres infrarouges. Cette non détection pourrait suggérer que le C₂H₄ est photolysé très rapidement. L'attribution des différentes bandes a été effectuée grâce aux données de Gerakines *et al.* (1996), Moore & Hudson (1998), de Barros *et al.* (2011), Kaiser & Roessler (1998), Bennett *et al.* (2006). Le tableau 4.2 indique aussi les sections efficaces intégrées qui sont utilisées pour mesurer la quantité de photoproduit formée.

La mesure de la densité de colonne de C₂H₆ peut être effectuée grâce aux trois bandes situées à 2977 cm⁻¹, 2885 cm⁻¹ et 822 cm⁻¹. L'incertitude relative sur les sections efficaces intégrées est d'environ 20% et celle sur le choix des bornes d'intégration et sur la correction de la ligne de base est d'environ 10%. Les densités de colonne obtenues sont donc accompagnées d'une incertitude relative de 30%. En tenant compte de cette incertitude, les densités de colonnes calculées à partir des trois bandes sont cohérentes (voir Figure 4.4). C'est pourquoi, seules celles obtenues grâce à la bande la plus intense, à savoir 2977 cm⁻¹ seront présentées par la suite pour l'éthane.

La densité de colonne de C₂H₂ a également été quantifiée grâce aux bandes situées à 3269 cm⁻¹ et 737 cm⁻¹ observées uniquement pour l'expérience avec la lampe micro-ondes.

Les sections efficaces intégrées utilisées sont celles données par Knez *et al.* (2012) et sont respectivement de 1.6×10^{-17} et $2.0 \times 10^{-17} \text{ cm.molécule}^{-1}$ (Figure 4.5). Il faut noter que l'intensité de ces deux bandes reste très faible. La mesure de la densité de colonne de C_2H_2 est donc délicate et les valeurs trouvées en fonction du temps sont relativement dispersées (Figure 4.5). Les densités de colonnes de l'acétylène sont accompagnées d'une erreur d'environ 30%, dont 20% d'erreur systématique provenant de la section efficace intégrée. Compte tenu de cette erreur, nous remarquons sur la figure 4.5 que les densités de colonnes obtenues avec chacune des deux bandes sont cohérentes. C'est pourquoi, dans la suite de cette étude, nous ne présenterons que les densités obtenues avec la quantification de la bande la plus intense à 737 cm^{-1} . Mais d'ores et déjà, les spectres infrarouges de la figure 4.3 (droite) et la figure 4.5 montrent que la quantité de C_2H_2 produite est globalement 100 fois plus petite que celle de C_2H_6

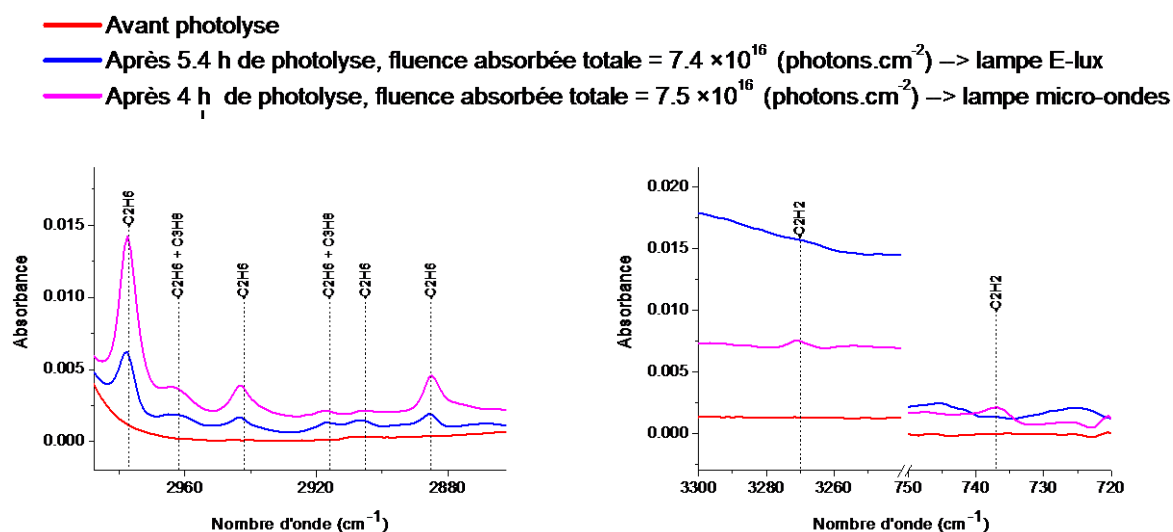


Figure 4.3: Spectres infrarouges montrant les photoproduits observés à la suite de la photolyse du CH_4 d'une épaisseur $N_1 = 5.80 \times 10^{17} \text{ molécules.cm}^{-2}$ avec la lampe micro-ondes à plasma d'hydrogène surmontée d'un hublot en CaF_2 (en rose) et la lampe E-lux (en bleu). Les spectres après photolyse sont comparés à un spectre avant photolyse (en rouge) pour mettre en évidence l'apparition des photoproduits.

Bandes observées (cm ⁻¹)	Label	Produits observés lors de la photolyse avec la lampe à μ-ondes (sans lyman α)	Produits observés lors de la photolyse avec la lampe E-Lux (lyman α + 147 nm)	Références des attributions	A (cm.molécule ⁻¹)	Références des A
3269	v ₃	C ₂ H ₂		2,3,4,6	1.6 × 10 ⁻¹⁷	(Knez et al. 2012)
2977	v ₁₀	C₂H₆	C₂H₆	1,3,4	1.48 × 10⁻¹⁷	^a(de Barros et al. 2011)
2962	v ₁	C ₂ H ₆	C ₂ H ₆	4	1.58 × 10 ⁻¹⁷	^b (Moore & Hudson 2003)
		C ₃ H ₈	C ₃ H ₈	6, 3		
2942	v ₈ + v ₁₁	C ₂ H ₆	C ₂ H ₆	4		
2916	v ₈ + v ₁₁	C ₃ H ₈	C ₃ H ₈	4		
		C ₂ H ₆	C ₂ H ₆	1		
2905		C ₂ H ₆	C ₂ H ₆	1, 5		
2885	v ₅	C ₂ H ₆	C ₂ H ₆	1,3,4	3.20 × 10 ⁻¹⁸	^a (de Barros et al. 2011)
2854	v ₉	R-CH ₂ -R	R-CH ₂ -R	1	?	
822	v ₁₂	C ₂ H ₆	C ₂ H ₆	1,2,3,4	1.90 × 10 ⁻¹⁸ (± 20%)	(Pearl <i>et al.</i> 1991)
737	v ₅	C ₂ H ₂		2,3,4,6	2.0 × 10 ⁻¹⁷	(Knez et al. 2012)

Table 4.2: Attribution des bandes infrarouges des photoproduits issus de la photolyse du CH₄ et sections efficaces intégrées utilisées pour la détermination de la densité de colonne de ces photoproduits.

(1) (Gerakines et al. 1996), (2) (Kaiser & Roessler 1998), (3) (Moore & Hudson 2003), (4) (Bennett et al. 2006), (5) (Comeford & Gould 1960), (6) (de Barros et al. 2011).

^a Les sections efficaces intégrées données par de Barros et al. (2011) sont des mesures relatives effectuées à partir des mesures de Pearl et al. (1991).

^b Cette section efficace intégrée trouvée par Moore & Hudson (2003) correspond à celle de C₃H₈ dans l'eau dans des proportions 0.7 : 15.

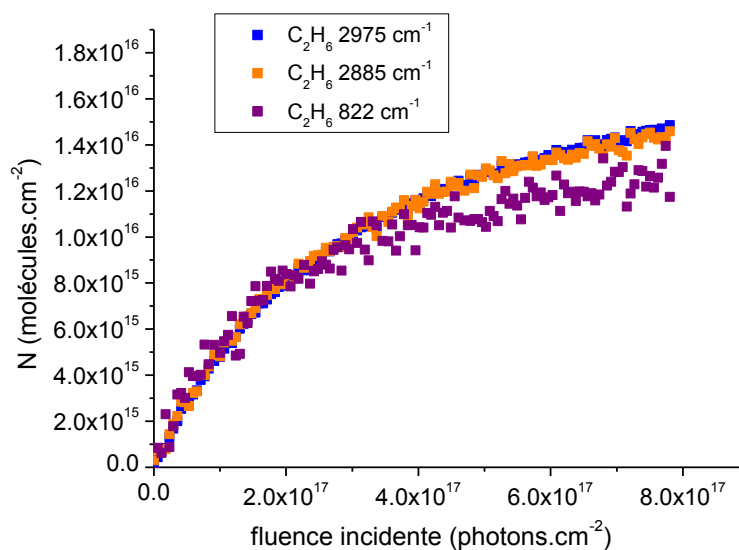


Figure 4.4: Densité de colonne de l'éthane (C_2H_6) en fonction de la fluence incidente lors de la photolyse d'un film de CH_4 de densité de colonne $N_1 = 5.80 \times 10^{17}$ molécules. cm^{-2} avec la lampe micro-ondes surmontée d'un hublot en CaF_2 . La densité de colonne de l'éthane (C_2H_6) a été quantifiée grâce à trois bandes différentes.

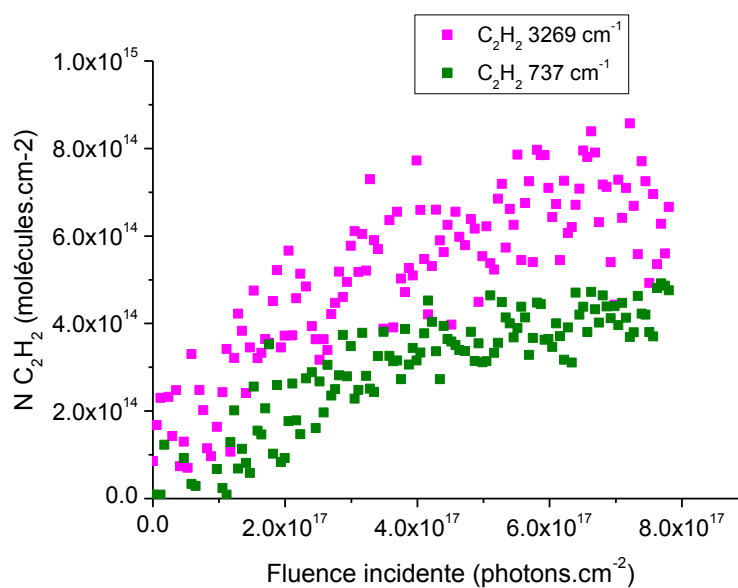


Figure 4.5 : Densité de colonne de l'acétylène (C_2H_2) en fonction de la fluence incidente lors de la photolyse d'un film de CH_4 de densité de colonne $N_1 = 5.80 \times 10^{17}$ molécules. cm^{-2} avec la lampe micro-ondes surmontée d'un hublot en CaF_2 . La densité de colonne de C_2H_2 a été quantifiée grâce à deux bandes différentes.

4.2.4 Absorption du CH₄ en fonction de la longueur d'onde et quantification des irradiances spectrales.

Afin de déterminer les rendements quantiques en fonction de la longueur d'onde, nous devons connaître le nombre de photons absorbés par les films de CH₄. Pour calculer l'absorption par les films de CH₄, les sections efficaces d'absorption (en cm²) de la glace de CH₄ dans le domaine VUV sont nécessaires. Ces sections efficaces d'absorption ont été mesurées par Cruz-Diaz *et al.* (2014), tandis que Wu *et al.* (2012) ont publié un spectre en absorbance. Sur la figure 4.6, nous pouvons constater que le spectre de Cruz-Diaz *et al.* (2014) présente un excès d'absorption pour les longueurs d'onde supérieures à 135 nm. Sachant que Cruz-Diaz *et al.* (2014) ont placé les films de glaces avant le monochromateur et qu'une production de CO a été observée durant l'acquisition du spectre de CO₂ ; il nous paraît vraisemblable que l'excès d'absorption au-delà de 135 nm soit dû aux photoproduits du méthane et au C₂H₆ en particulier. Néanmoins, le spectre VUV du C₂H₆ solide étant encore inconnu, cette hypothèse ne peut pas être formellement confirmée. Nous utiliserons donc le spectre de Wu *et al.* (2012). Néanmoins ce spectre n'ayant été mesuré qu'en absorbance, il doit être converti en section efficace d'absorption (en cm²). Les sections efficaces du CH₄ solide dans le domaine VUV n'ayant été mesurées que par Cruz-Diaz *et al.* (2014), nous utiliserons donc ses données pour $\lambda < 130$ nm pour calibrer les mesures de Wu *et al.* (2012).

D'autre part, afin de mesurer les sections efficaces d'absorption dans le VUV, Cruz-Diaz *et al.* (2014) ont mesurées la densité de colonne par spectroscopie infrarouge en utilisant une valeur de 6.4×10^{-18} cm.molécule⁻¹ pour la section efficace intégrée de la bande à 1301 cm⁻¹. Or il nous semble que la valeur de 8×10^{-18} cm.molécule⁻¹ est plus appropriée pour cette bande (Bouilloud *et al.* 2015). Les valeurs de sections efficaces d'absorption de Cruz-Diaz *et al.* (2014) ont donc tout d'abord été multipliées par le rapport de ces deux sections efficaces intégrées avant d'être utilisée pour calibrer le spectre VUV de Wu *et al.* (2012). Les sections efficaces résultantes sont représentées sur la figure 4.6. Nous constatons que les deux courbes présentent une forme similaire, avec une très forte décroissance pour les longueurs d'onde supérieures à 135 nm. Le CH₄ solide absorbe donc de manière beaucoup plus efficace aux longueurs d'ondes inférieures à 130 nm.

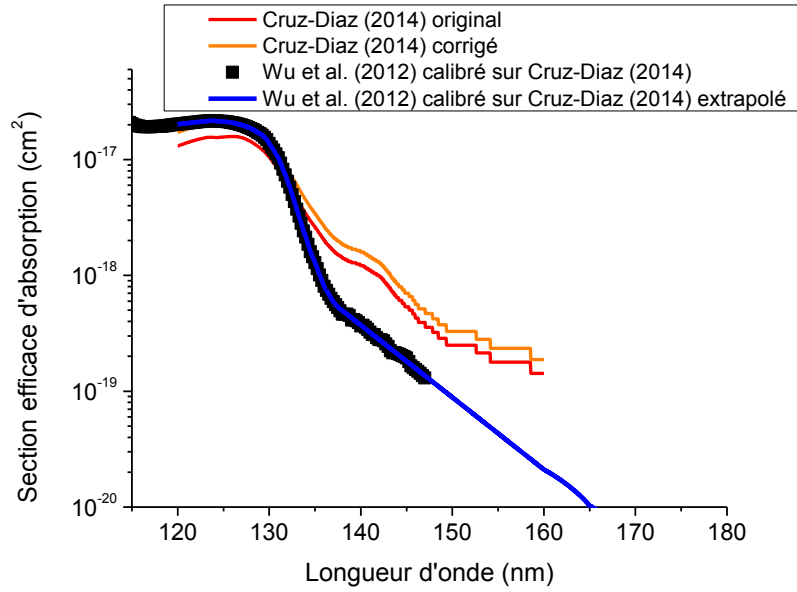


Figure 4.6: Sections efficaces d'absorption (cm²) du CH₄ solide en fonction de la longueur d'onde.

Les densités de colonne des films de méthane ayant été déterminées à partir des spectres infrarouges, l'absorption en fonction de la longueur d'onde dans le domaine VUV peut être calculée grâce à l'équation $Abs_{\lambda} = 1 - e^{-\sigma_{\lambda} \times N}$ (voir partie 2.2). L'absorption en fonction de la longueur d'onde pour les deux films de CH₄ étudiés est représentée sur la Figure 4.7. Lors du calcul des incertitudes sur les rendements quantiques de production, il sera utile de connaître l'incertitude relative sur l'absorption. Celle-ci est égale à :

$$\frac{\Delta Abs}{Abs} = \sigma \times N \times \left(\frac{\Delta N}{N} + \frac{\Delta \sigma}{\sigma} \right) \times \left(\frac{1 - Abs}{Abs} \right) \text{ (Equation 4.7)}$$

Pour les longueurs d'onde inférieures à 130 nm, l'absorption est égale à 1. Dans ce cas, les dépôts sont optiquement épais et l'incertitude relative sur l'absorption est négligeable. Au contraire, pour les longueurs d'ondes supérieures à 150 nm, l'absorption est inférieure à 0.1. Dans ce second cas, les films de CH₄ peuvent être considérés comme étant optiquement minces et l'équation précédente se simplifie notablement en :

$$\frac{\Delta Abs}{Abs} = \frac{\Delta N}{N} + \frac{\Delta \sigma}{\sigma} \text{ (Equation 4.8)}$$

L'incertitude relative sur l'absorption est alors égale à la somme de celles sur la densité de colonne (20%) et de la section efficace d'absorption (40% d'après Cruz-Diaz et al. (2014), 2014).

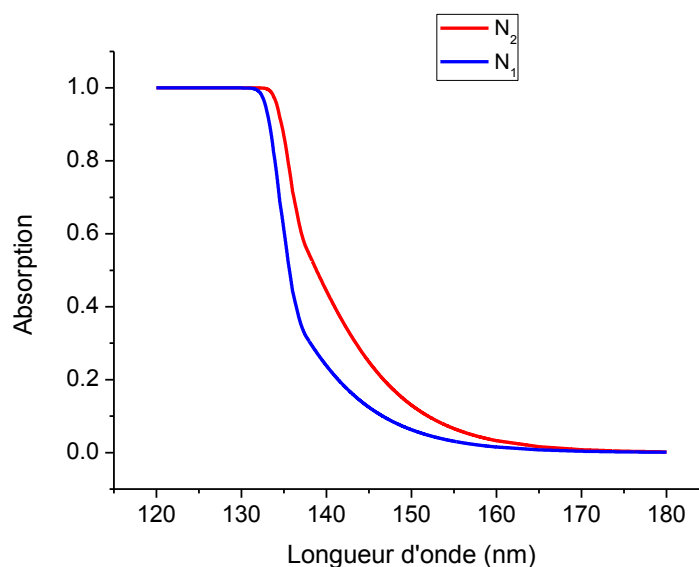


Figure 4.7 : Absorption en fonction de la longueur d'onde des films de CH_4 ayant des densités de colonnes N_1 et N_2 , respectivement 5.9 et 13×10^{17} molécules. cm^{-2}

Connaissant l'irradiance spectrale incidente des deux lampes utilisées ainsi que l'absorption par les films de CH_4 , l'irradiance spectrale absorbée par les films de CH_4 pour les deux lampes peut être calculée. Les figures 4.8 et 4.9 montrent les irradiances spectrales incidente et absorbée par des films de CH_4 en fonction de la longueur d'onde, pour la lampe E-Lux et la lampe micro-ondes respectivement. La figure 4.10 présente l'intégrale des irradiances spectrales absorbées et normalisées à l'irradiance totale absorbée en fonction de la longueur d'onde.

Concernant la lampe E-lux, les figures 4.7, 4.8 et 4.10 montrent que l'émission correspondant à la longueur d'onde du Lyman α est totalement absorbée par les deux films de CH_4 d'épaisseur N_1 et N_2 . Par contre, moins de 20 % de l'émission à 147 nm est absorbée par ces deux films de CH_4 . Le nombre de photons absorbés est de 3.8×10^{12} et de 4.0×10^{12} photons. $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ (Tableau 4.1) pour les films de glaces d'épaisseur N_1 et N_2 respectivement, ce qui correspond à 69 et 73 % de l'irradiance incidente. D'autre part, la figure 4.10 montre que la très large majorité des photons absorbés, environ 80%, sont ceux correspondant à la raie Lyman α de l'hydrogène atomique pour les deux films de CH_4 considérés.

Concernant la lampe micro-ondes, les figures 4.7, 4.9 et 4.10 montrent que les longueurs d'ondes entre 130 et 160 nm ne sont que partiellement absorbées par les films de glaces de CH_4 . Le nombre total de photons absorbés est de 5.2×10^{12} et 7.4×10^{12} photons. $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ (Tableau 4.1) pour les films de CH_4 ayant des densités de colonnes N_1 et N_2 respectivement, ce qui correspond à environ 10% et 13% respectivement de l'irradiance incidente. D'autre part, la figure 4.10 montre que les photons absorbés correspondent désormais à une large gamme de longueurs d'onde comprise entre 122 et 160 nm.

Nous pouvons remarquer que le nombre de photons absorbés par unité de surface et de temps est sensiblement le même pour les deux lampes. En effet, même si l'irradiance de

la lampe micro-ondes est 10 fois plus élevée que celle de la lampe E-lux (tableau 4.1), cette augmentation est en partie compensée par la faible absorption du méthane dans la gamme 125-160 nm.

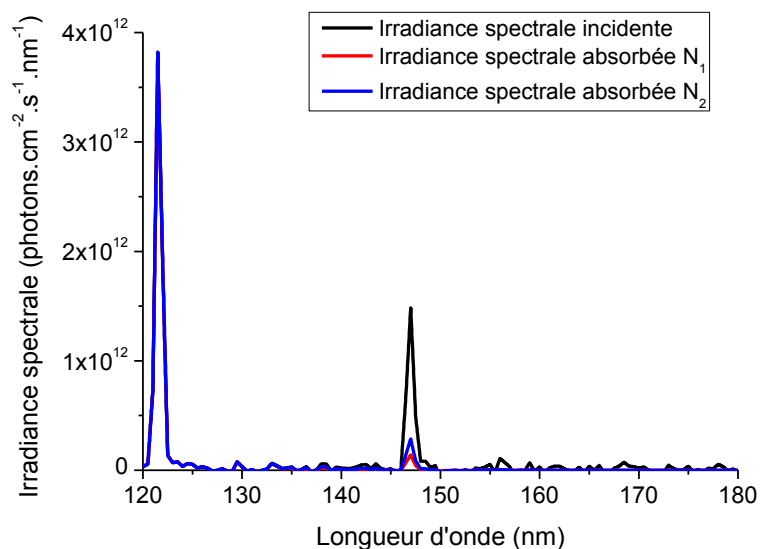


Figure 4.8 : Irradiance spectrale de la lampe E-lux incidente et absorbée par les films de CH_4 en fonction de la longueur d'onde.

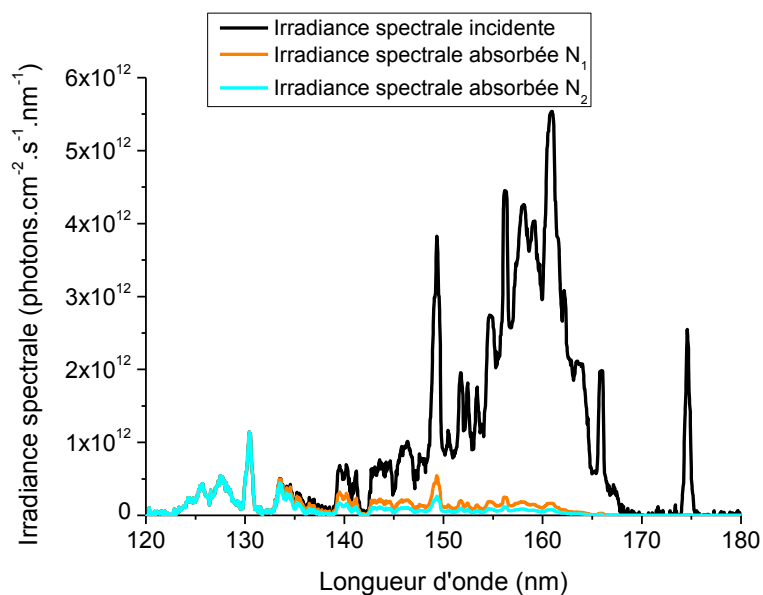


Figure 4.9 : Irradiance spectrale par la lampe micro-ondes à plasma d'hydrogène surmontée d'un hublot en CaF_2 , incidente et absorbée par les films de CH_4 en fonction de la longueur d'onde.

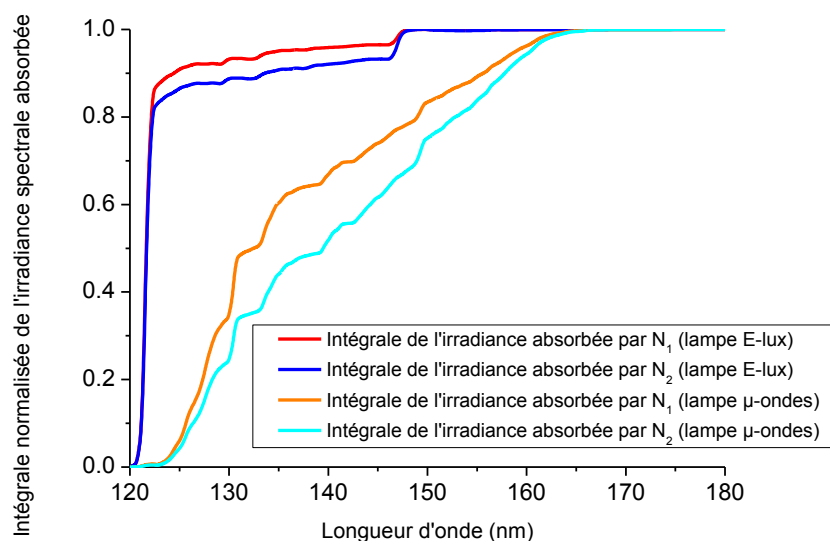


Figure 4.10 : Intégrale de l'irradiance spectrale absorbée par des films de CH_4 solide en fonction de la longueur d'onde. Cette intégrale a été normalisée à 1 pour les plus grandes longueurs d'ondes.

4.2.5 Résultats

Lors de la photolyse du CH_4 , nous nous attendons à observer une diminution de la densité de colonne de CH_4 , directement liée au rendement quantique de destruction de CH_4 . Pour mesurer la densité de colonne de CH_4 au cours de la photolyse, nous avons utilisé les mêmes sections efficaces intégrées que celles utilisées pour caractériser le dépôt initial (partie 1.2.2 de ce chapitre). Cette diminution du CH_4 n'a été observée que lors de l'utilisation de la lampe micro-ondes. En effet, une très faible augmentation de la densité de colonne du CH_4 en fonction du temps est remarquée lors de l'utilisation de la lampe E-Lux. Après l'arrêt de l'injection du CH_4 , une pression résiduelle de CH_4 peut être encore présente dans l'enceinte cryogénique. Celle-ci peut continuer à se déposer lentement sur le point froid et pourrait expliquer la faible augmentation de la densité de colonne de CH_4 observée durant la photolyse avec la lampe E-Lux.

La densité de colonne de CH_4 , lors de la photolyse avec la lampe micro-ondes, est représentée en fonction de la fluence de photons absorbés sur la figure 4.11. La fluence absorbée est définie par l'irradiance absorbée multipliée par le temps (Annexe 1). En considérant une incertitude de l'ordre de 20%, les quantifications de la densité de colonne avec les bandes à 1310 et 3010 cm^{-1} sont cohérentes. De plus, la large bande à 3010 cm^{-1} du CH_4 peut contenir des structures du C_2H_6 , comme la bande caractéristique à 2977 cm^{-1} , ce qui peut conduire à une densité de colonne légèrement plus élevée que lorsque la bande à 1310 cm^{-1} est utilisée. Dans le cas présenté ici, seuls 7% du dépôt de CH_4 initial a été détruit (figure 4.11). Le rendement quantique de destruction du CH_4 peut être déterminé en ajustant une droite à l'évolution initiale de la densité de colonne en fonction de la fluence

absorbée (figure 4.11 et tableau 4.3). En effet, en supposant que le rendement quantique est constant pour la gamme 122-160 nm et que l'absorption par le film de méthane est constante au début de la photolyse (diminution négligeable de la densité de colonne de CH₄), l'équation 2.10 (chapitre 2) peut s'écrire :

$$\frac{dN_{CH_4}}{dt} = - \Phi_{CH_4} \times I_{abs} \text{ (Equation 4.9)}$$

Avec I_{abs} l'irradiance absorbée en $\text{ph.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

En intégrant cette équation, on trouve :

$$N_{CH_4} = N_{CH_4 \text{ initial}} - \Phi_{CH_4} \times F_{abs} \text{ (Equation 4.10)}$$

Où Φ_{CH_4} est le rendement quantique de destruction de CH₄ moyen dans la gamme 122-160 nm et F_{abs} la fluence absorbée. Le rendement quantique est donc bien la pente initiale de la courbe représentant la densité de colonne de CH₄ en fonction de la fluence absorbée.

Pour réaliser cet ajustement (Figure 4.11), seules les mesures réalisées pour une fluence absorbée inférieure à $1 \times 10^{16} \text{ photons.cm}^{-2}$ ont été considérées car elles présentent une évolution linéaire. Comme lors de l'utilisation de la lampe E-Lux, il restait très vraisemblablement une faible pression résiduelle de CH₄ qui a continué à se déposer sur la fenêtre pendant la photolyse. Les valeurs de rendement quantique de destruction du méthane trouvées (Tableau 4.3), à savoir 0.95 ± 0.20 et 0.76 ± 0.15 respectivement pour les densités de colonne N₁ et N₂ photolysées avec la lampe micro-ondes, doivent donc être considérées comme des limites inférieures du rendement quantique de destruction. La détermination des incertitudes associée à ces rendements quantiques est présentée à la fin de cette partie. Compte tenu des incertitudes, le rendement quantique ne semble pas varier en fonction de la densité de colonne de méthane photolysée. La limite inférieure du rendement quantique de destruction du méthane est estimée à 0.86 ± 0.25 . Cette valeur montre que 100 photons absorbés par la glace du méthane issus de la lampe micro-onde conduisent à la destruction d'environ 86 molécules de CH₄. D'autre part, ce rendement quantique n'ayant pas pu être calculé lors de l'utilisation de la lampe E-Lux, aucune conclusion concernant une éventuellement dépendance en longueur d'onde ne peut être tirée.

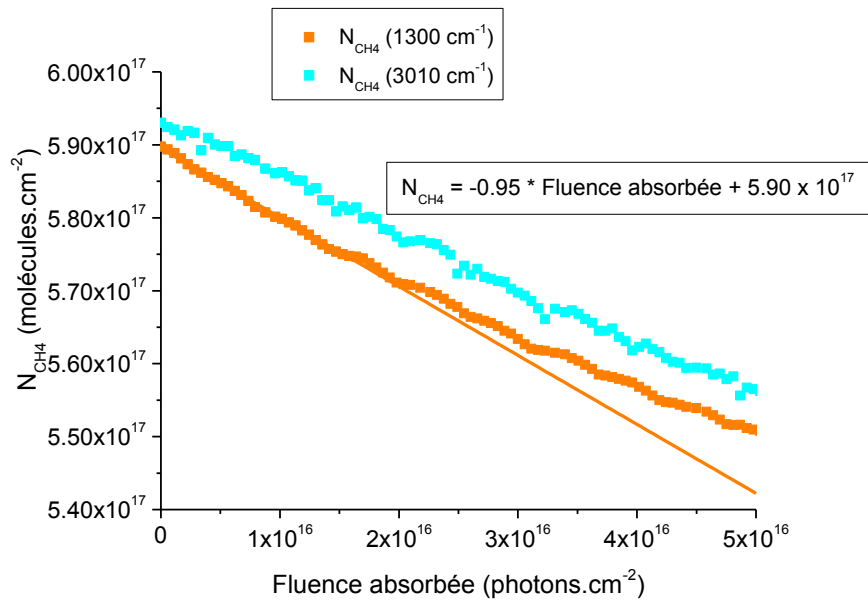


Figure 4.11 : Densité de colonne du CH_4 en fonction de la fluence de photons. Les points en orange et en bleu correspondent à la densité de colonne mesurée à partir des bandes à 1300 et 3010 cm^{-1} , respectivement. La droite en orange est l'ajustement linéaire à la densité de colonne de CH_4 pour des fluences inférieures à $1 \times 10^{16} \text{ photons.cm}^{-2}$. Les valeurs représentées correspondent à la photolyse avec la lampe micro-ondes surmontée d'un hublot en CaF_2 d'un dépôt initial $N_1 = (5.9 \pm 1.2) \times 10^{17} \text{ molécules.cm}^{-2}$.

Nous nous intéresserons désormais à la production de C_2H_6 au cours de la photolyse. Les figures 4.12 et 4.13 représentent la densité de colonne de C_2H_6 en fonction du temps et en fonction de la fluence de photons absorbés pour les 4 expériences de photolyse qui ont été réalisées. Nous pouvons observer que la quantité de C_2H_6 n'augmente pas de manière linéaire sur toute la durée des photolyses. En effet, la densité de colonne de C_2H_6 augmente de plus en plus lentement et semble converger vers un palier. Cette évolution illustre qu'une fois formées, les molécules de C_2H_6 pourraient subir une photolyse secondaire qui implique sa destruction ainsi que la production du propane (Figure 4.1) via les réactions (10) et (11). La présence de C_3H_8 est fortement probable. En effet, la bande à 2962 cm^{-1} (Figure 4.3) pourrait contenir une contribution du C_3H_8 (Tableau 4.2).

Les rendements quantiques de production de C_2H_6 sont déterminés en considérant la pente initiale de la densité de colonne de C_2H_6 en fonction de la fluence absorbée (Figure 4.14). En effet, en faisant les mêmes hypothèses que précédemment, on peut montrer que l'évolution initiale de la densité de colonne de C_2H_6 doit suivre l'équation suivante :

$$N_{\text{C}_2\text{H}_6} = \phi_{\text{C}_2\text{H}_6} \times F_{\text{abs}} \quad (\text{Equation 4.11})$$

Où $\phi_{\text{C}_2\text{H}_6}$ est le rendement quantique de production de C_2H_6 et F_{abs} la fluence absorbée.

L'ajustement linéaire réalisé ne considère que les données acquises pour des fluences absorbées inférieures à 2×10^{16} et $1 \times 10^{16} \text{ ph.cm}^{-2}$ pour les lampes E-lux et micro-ondes respectivement. En effet, ces dernières présentent une évolution linéaire. Les valeurs de rendement quantique de production de C_2H_6 provenant des 4 photolyses étudiées sont

reportées dans le tableau 4.3. Ces rendements quantiques de production sont de 0.47 ± 0.20 pour la lampe micro-ondes et de 0.15 ± 0.04 pour la lampe E-lux.

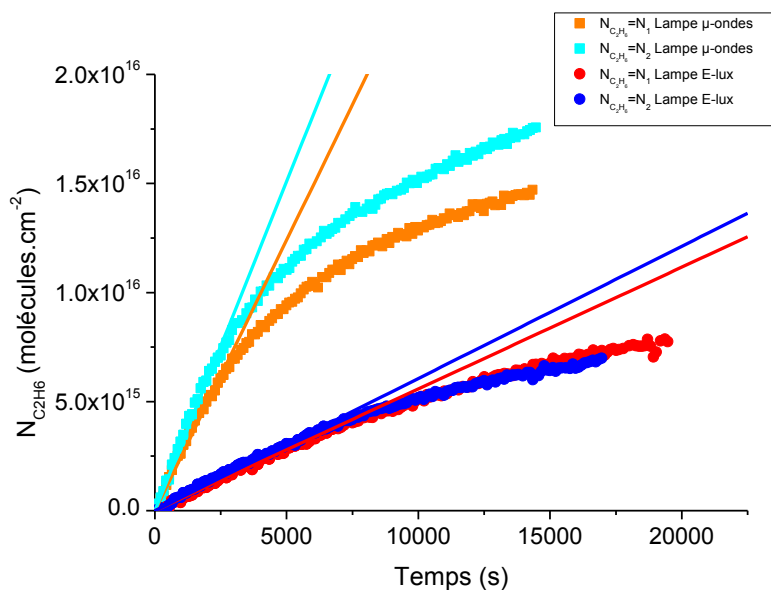


Figure 4.12 : Densité de colonne du C_2H_6 en fonction du temps. C_2H_6 est produit lors de la photolyse de deux densités de colonnes de CH_4 avec deux lampes à plasma d'hydrogène différentes. Les densités de colonne du C_2H_6 ont été obtenues grâce à la quantification de la bande infrarouge à 2977 cm^{-1} .

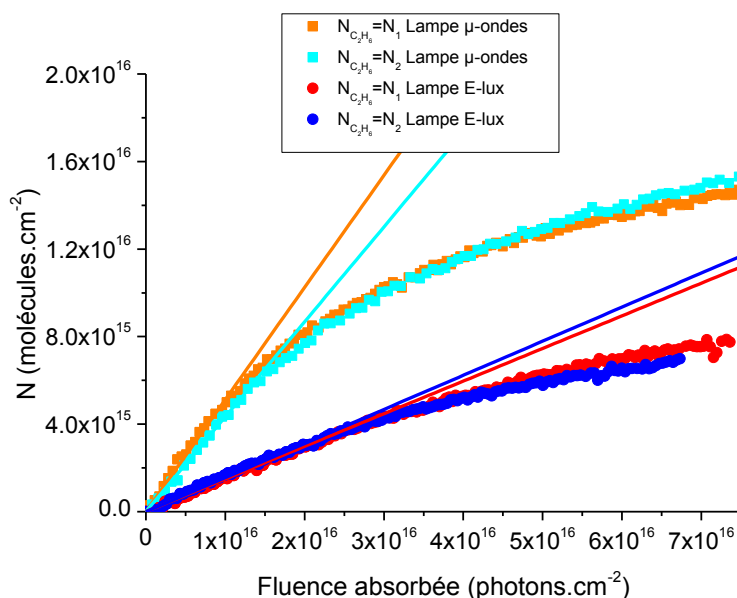


Figure 4.13 : Densité de colonne de C_2H_6 en fonction de la fluence absorbée. C_2H_6 est produit lors de la photolyse de deux densités de colonnes de CH_4 avec deux lampes à plasma d'hydrogène différentes. Les densités de colonne du C_2H_6 ont été obtenues grâce à la quantification de la bande infrarouge à 2977 cm^{-1} . La fluence absorbée est définie comme l'irradiance spectrale absorbée de chacune des lampes multipliée par le temps de photolyse.

De la même façon que pour l'éthane, les rendements quantiques de production de l'acétylène, l'autre photoproduit du méthane qui est détecté lors de l'utilisation de la lampe micro-ondes, ont été quantifiés. Rappelons, que l'acétylène n'a pas été observé lors de l'utilisation de la lampe E-Lux. Les figures 4.14 et 4.15 présentent respectivement la densité de colonne en fonction du temps et en fonction de l'irradiance absorbée. L'ajustement linéaire pour la détermination des rendements quantiques de production de C_2H_2 a été réalisé pour une fluence absorbée inférieure à 4×10^{16} photons.cm⁻². Le rendement quantique de production de C_2H_2 avec la lampe micro-onde est de 0.008 ± 0.004 . Il est donc très inférieur à ceux de C_2H_6 . Les résultats sont reportés dans le tableau 4.3.

Manipulations	CH_4 détruits par photon absorbé (1)	$dN(C_2H_6)/dt$ (molécules.c m ⁻² .s ⁻¹) (2)	C_2H_6 produits par photon absorbé (3)	C_2H_2 produits par photon absorbé (4)
Lampe μ -ondes N ₁	0.95 ± 0.19 ($\pm 20\%$)	2.5×10^{12}	0.51 ± 0.15 ($\pm 30\%$)	0.009 ± 0.003 ($\pm 30\%$)
Lampe μ -ondes N ₂	0.76 ± 0.15 ($\pm 20\%$)	3.0×10^{12}	0.43 ± 0.13 ($\pm 30\%$)	0.006 ± 0.002 ($\pm 30\%$)
Lampe E-lux N ₁		5.6×10^{11}	0.15 ± 0.03 ($\pm 20\%$)	
Lampe E-lux N ₂		6.1×10^{11}	0.16 ± 0.03 ($\pm 20\%$)	

Tableau 4.3: Pentes associées aux ajustements linéaires faits pour les courbes représentant : (1) la densité de colonne de CH_4 en fonction de la fluence absorbée, (2) la densité de colonne de C_2H_6 en fonction du temps, (3) la densité de colonne de C_2H_6 en fonction de la fluence absorbée et (4) la densité de colonne de C_2H_2 en fonction de la fluence absorbée.

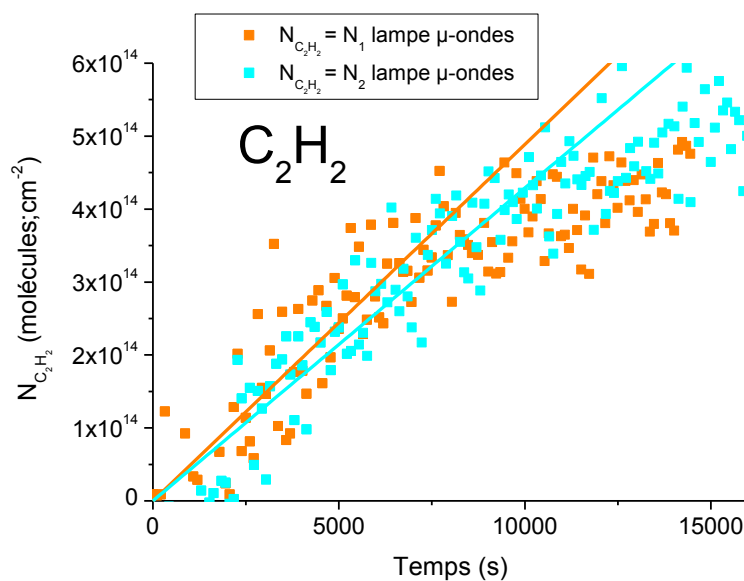


Figure 4.14: Densité de colonne du C_2H_2 en fonction du temps. C_2H_2 est produit lors de la photolyse de deux densités de colonnes de CH_4 avec la lampe micro-ondes. Les densités de colonne du C_2H_2 ont été obtenues grâce à la quantification de la bande infrarouge à 737 cm^{-1} .

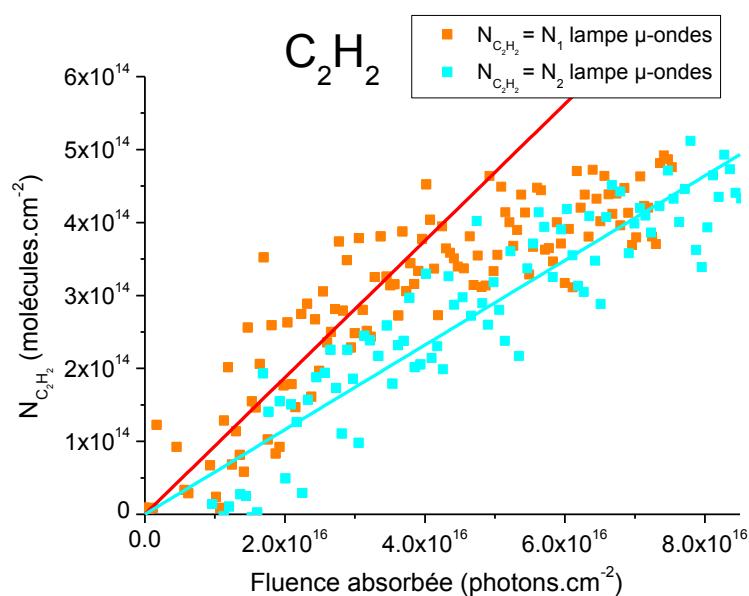


Figure 4.15 : Densité de colonne du C_2H_2 en fonction de la fluence absorbée. Le C_2H_2 est produit lors de la photolyse de deux densités de colonnes de CH_4 avec la lampe micro-ondes. Les densités de colonne du C_2H_2 ont été obtenues grâce à la quantification de la bande infrarouge à 737 cm^{-1} .

Dans cette partie, nous allons tenter de déterminer les incertitudes sur les valeurs des rendements quantiques données dans le tableau 4.3. L'incertitude sur les rendements quantiques provient des incertitudes sur i) les densités de colonne des espèces considérées, ii.) l'irradiance incidente et iii.) l'absorption des films de glaces dans le domaine VUV.

L'incertitude sur les densités de colonne provient de celle sur les sections efficaces intégrées (20%) et sur le choix des bornes d'intégration et de la correction de la ligne de base. La densité de colonne des photoproduits n'est donc connue qu'à 30% près et celle du méthane à 20% près. Néanmoins les 20% d'incertitude provenant de la section efficace intégrée sont une source d'incertitude systématiquement s'appliquant de la même manière à tous les rendements quantiques.

L'incertitude sur l'irradiance incidente provient de celle sur les rendements quantiques de production de l'ozone (35%, voir Fulvio *et al.* (2014)) et sur la quantification de l'ozone (20% sur la section efficace et 10% sur le processus d'intégration) et est estimée à 65%. Néanmoins, la majeure partie (55%) de cette incertitude est systématique.

Concernant l'absorption, lors de l'utilisation de la lampe E-Lux, l'absorption étant totale, l'incertitude est négligeable. Néanmoins, lors de l'utilisation de la lampe micro-ondes, l'incertitude atteint 10% (voir partie 1.2.4). En effet, sur la figure 4.9, nous remarquons qu'il y a beaucoup plus de photons absorbés dans la gamme 122-140 nm où l'incertitude sur l'absorption est négligeable que dans la gamme 140-160 nm : ce qui abaisse l'incertitude.

Au final, si l'on ne considère pas les incertitudes systématiques s'appliquant de manière identique à toutes les mesures, les incertitudes sur les rendements quantiques sont de 20 et 50% lors de l'utilisation des lampes E-Lux et micro-ondes, respectivement.

En phase solide, afin de s'affranchir des incertitudes liées à l'absorption et à la mesure de l'irradiance incidente, la densité de colonne de l'éthane a été tracée en fonction des deux densités de colonne du méthane étudiées (figure 4.16). Au début de la photolyse, grâce à un ajustement linéaire, le nombre de C_2H_6 formés par méthane détruit est de 0.46 et 0.48 pour les deux densités de colonne. Si toutes les molécules de CH_4 photolysées conduisaient à la formation du radical CH_3 puis de l'éthane, on s'attendrait à trouver une pente de -0.5. La valeur de ces pentes, qui est légèrement inférieure à 0.5, révèle que la quasi totalité du méthane détruit est transformée en éthane. La voie de destruction du méthane prépondérante est donc la production de CH_3 . Ce qui est en accord avec les résultats précédents montrant que les rendements quantiques de production de C_2H_6 sont nettement supérieurs à ceux de C_2H_2 . La formation des radicaux CH_2 qui conduisent à la formation de C_2H_2 semble donc très faible en phase solide.

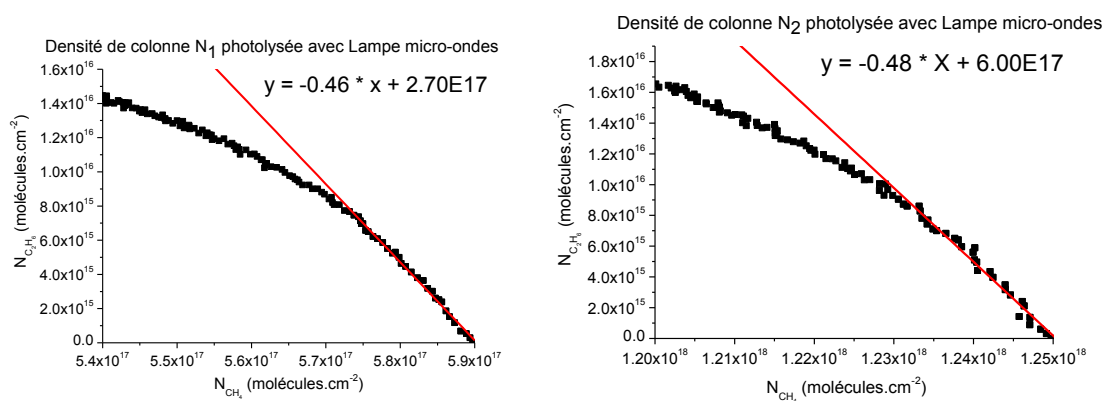


Figure 4.16: Densités de colonne de C_2H_6 en fonction de celles de CH_4 lors de la photolyse d'un dépôt initial $N_1 = 5.9 \pm 1.2 \times 10^{17}$ à gauche et $N_2 = (1.3 \pm 0.3) \times 10^{18}$ à droite moléculés. cm^{-2} . avec la lampe micro-ondes.

4.2.6 Discussion sur les rendements quantiques de production de C_2H_6 et C_2H_2 lors de la photolyse du CH_4 .

Pour une lampe donnée, le rendement quantique est quasi identique, pour les deux densités de colonnes utilisées, ce qui correspond bien à ce qui est attendu. En moyennant les valeurs mesurées sur les deux densités de colonnes utilisées, on trouve que le rendement quantique de production de C_2H_6 à 121.6 nm est donc de 0.15 ± 0.04 , alors que sa valeur moyenne dans l'intervalle 123-160 nm est d'environ 0.47 ± 0.20 . Concernant C_2H_2 , son rendement quantique moyen dans la gamme 123-160 nm est de 0.008 ± 0.004 . Ces valeurs signifient que si 100 photons sont absorbés dans la gamme 122 – 160 nm, environ 47 (± 20) molécules de C_2H_6 et 0.8 ± 0.4 molécules de C_2H_2 sont formées. Par contre, si 100 photons à 121.6 nm sont absorbés seulement 15 (± 4) molécules de C_2H_6 sont produites (utilisation de la lampe E-lux). Les longueurs d'onde comprises entre 125 et 160 nm semblent donc être plus efficaces pour former le C_2H_6 que ceux à 121.6 nm. Le rendement quantique de production de C_2H_6 dépend donc de la longueur d'onde.

En phase gazeuse, d'après des modèles de l'atmosphère de Titan (Hebrard *et al.* 2006), la production d'éthane est très majoritairement due à la recombinaison de deux radicaux CH_3 en présence d'un tiers corps. La réaction entre une molécule de CH_4 et un radical CH_2 peut être négligée. La réaction (5) montre que deux radicaux CH_3 conduisent à la formation d'une molécule de C_2H_6 . A partir des rendements quantiques de production de C_2H_6 , nous pouvons donc estimer les rendements quantiques de production des radicaux CH_3 . Celui-ci pourrait donc être d'environ 0.30 ± 0.08 à 121.6 nm et sa valeur moyenne dans la gamme 123-160 nm de 0.94 ± 0.40 . En considérant que la combinaison des radicaux CH_2 est la voie majoritaire pour la production de C_2H_4 (Réaction 7), nous pouvons également estimer le rendement quantique de production des radicaux CH_2 qui est de 0.016 ± 0.008 dans la région 123-160 nm.

Les rendements quantiques de production des radicaux CH_3 ont la même tendance que ceux donnés par Fulvio *et al.* (2014) pour le rendement quantique de $O_2 \rightarrow O_3$ en phase solide, qui

sont de 0.44 ± 0.16 à 121.6 nm et de 0.87 ± 0.30 dans la gamme 125 – 160 nm. D'autre part, en phase gazeuse le rendement de production des radicaux CH_3 est de 0.42 ± 0.05 à la longueur d'onde du Lyman α (Gans *et al.* 2011). Gans *et al.* (2013) ont effectué une interpolation de l'ensemble des rendements quantiques de photolyse du méthane entre 100 et 140 nm. D'après leur figure 5, il semblerait que le rapport de branchement de CH_3 augmente de 120 à 140 nm. Il semble donc que le rendement quantique de production de CH_3 augmente avec la longueur d'onde aussi bien en phase gazeuse qu'en phase solide. Cette augmentation semble être similaire à celle observée pour les rendements quantiques de production d'ozone à partir de dioxygène solide. Cela souligne la cohérence de nos résultats avec ceux de la littérature.

4.2.7 Comparaison avec la littérature

Dans la littérature, la dépendance avec la longueur d'onde de la section efficace d'absorption σ (cm^{-2}) et du rendement quantique sont généralement négligés (Partie 4.1.1). Lorsque des expériences similaires ont été réalisées et publiées (par exemple par Gerakines *et al.* (1996) , Cottin *et al.* (2003) ou Oberg (2009), le paramètre qui est recherché est la « section efficace de formation » $\sigma_{\text{formation}}$ des photoproduits et la « section efficace de disparition » $\sigma_{\text{disparition}}$ du réactif. Ces paramètres sont calculés en utilisant l'équation suivante qui découle des équations 4.3 et 4.4 présentées en début de chapitre.

$$\sigma (\text{formation ou destruction}) = \frac{dN_{\text{produit ou réactif}}}{dt} \times \frac{1}{I \times N_{\text{réactif}}} \quad (\text{Equation 4.14})$$

Avec I , l'irradiance incidente ($\text{photons.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) et N la densité de colonne (molécules.cm^{-2}).

Dans notre étude, si on considère la formation de l'éthane, la Figure 4.12 montre que sa vitesse de formation ($dN(\text{C}_2\text{H}_6)/dt$) est très similaire pour deux expériences réalisées avec la même irradiance incidente et des densités de colonnes différentes d'un facteur 2. Ces deux expériences conduisent donc à deux valeurs de « sections efficaces de formation » différentes elles aussi d'un facteur 2.

Nous avons comparé nos résultats avec ceux publiés dans la littérature après avoir appliqué l'équation 4.14. Les valeurs qu'on a trouvées sont résumées dans le tableau 4.4.

Références	Environnement CH ₄	Densité de colonne (molécules.cm ⁻²)	Irradiance incidente (ph.cm ⁻² .s ⁻¹)	σ destruction (cm ²) x 10 ⁻¹⁹	σ production (cm ²) x 10 ⁻¹⁹
(Gerakines et al. 1996)	CH ₄ entre 2 couches d'argon	1.8 x 10 ¹⁷	1.15 x 10 ¹⁵	7.2	3.2
(Cottin et al. 2003)	CH ₄ Pur		(3.5 ± 0.28) x 10 ¹⁴	0.9	
(Oberg 2009)	CH ₄ pur	4.7 x 10 ¹⁶	(1.1 ± 0.4) x 10 ¹³		3.2
Ce travail	CH ₄ pur	(5.9 ± 1.2) x 10 ¹⁷	(5.4 ± 3.6) x 10 ¹³ ^a	1.5 ± 0.7	0.8 ± 0.4
		(1.3 ± 0.3) x 10 ¹⁸	(5.4 ± 3.6) x 10 ¹³ ^a	0.8 ± 0.4	0.4 ± 0.2
		(5.8 ± 1.2) x 10 ¹⁷	(5.5 ± 3.6) x 10 ¹² ^b		1.8 ± 0.4
		(1.3 ± 0.3) x 10 ¹⁸	(5.5 ± 3.6) x 10 ¹² ^b		0.9 ± 0.4

Tableau 4.4 : Revue bibliographique des sections efficace de destruction du CH₄ et de production de l'éthane.

^aL'irradiance incidente indiquée est celle de la lampe micro-ondes. ^bL'irradiance incidente indiquée est celle de la lampe E-lux.

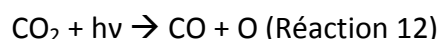
Les valeurs données dans le tableau 4.4 montrent que ce paramètre ; la « section efficace de formation », n'est pas intrinsèque à la molécule étudiée et dépend fortement des conditions expérimentales utilisées. En effet, en comparant avec la littérature, des différences pouvant aller jusqu'à un facteur 8-9 sont relevées pour les sections efficaces de production de C₂H₆ et de destruction du méthane.

Au contraire, les rendements quantiques que nous avons présentés précédemment ne sont pas sensibles à l'épaisseur des films étudiés. Dans le cadre de modèle photochimique, il nous semble donc plus judicieux d'utiliser les rendements quantiques, associés aux sections efficaces d'absorption dans le VUV et à l'irradiance spectrale du milieu considéré (comme cela est fait couramment dans les modèles photochimiques des atmosphères), que ces « sections efficaces de formation et de destruction ».

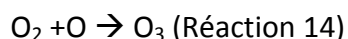
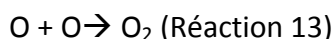
4.3 Photolyse du CO₂

Dans cette partie, nous présenterons le travail expérimental dont l'objectif est d'étudier la dépendance en longueur d'onde des processus de photolyse du CO₂ et en particulier des rendements quantiques de production des espèces issues de la photolyse. Avant la présentation des résultats expérimentaux, je présenterai rapidement notre connaissance sur la photolyse du CO₂.

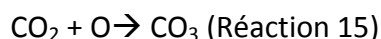
Pour une molécule de CO₂, l'étape primaire de photolyse conduit à la formation du monoxyde de carbone (CO) et d'un atome d'oxygène (O) (Okabe 1978):



Les atomes d'oxygène peuvent se recombiner entre eux pour produire la molécule de dioxygène puis l'ozone selon:



ou réagir avec les molécules de CO₂ environnantes pour produire le radical CO₃.



En phase solide, le radical CO₃ a été observé en infrarouge lors de l'irradiation de CO₂ pur avec une lampe VUV et a été quantifié par Gerakines et al. (1996). Dans les expériences de Gerakines et al. (1996), la densité de colonne de CO₃ augmente au cours du temps de photolyse et est du même ordre de grandeur que celle du CO. Nous allons voir dans la partie suivante que ces mêmes observations sont faites dans notre étude.

4.3.1 Protocoles expérimentaux et conditions d'analyses

Afin d'analyser les données issues des expériences de photolyse de CO₂, nous suivrons la même procédure que celle explicitée précédemment pour la photolyse de CH₄. Une densité de colonne de $N_1 = 8.6 \times 10^{18}$ molécules.cm⁻² est photolysée par la lampe E-lux et la lampe micro-ondes à plasma d'hydrogène surmontée d'un hublot en CaF₂. Le spectre infrarouge du dépôt de CO₂ avant la photolyse est présenté sur la figure 4.17. Le tableau 4.5 regroupe toutes les caractéristiques des expériences concernant la photolyse du CO₂.

La détermination de la densité de colonne est réalisée à partir des spectres infrarouges. Les films de CO₂ réalisés étant relativement épais, les bandes les plus intenses dans le domaine infrarouge sont saturées. J'ai donc utilisé les sections efficaces intégrées des bandes de combinaison à 3708 et 3600 cm⁻¹ qui possèdent une faible intensité et dont les sections efficaces intégrées valent respectivement 1.8×10^{-18} et 5.5×10^{-19} cm.molecule⁻¹

(Bouilloud et al. 2015). La valeur de la densité de colonne de CO_2 mesurée est de 8.6×10^{18} molécules. cm^{-2} pour les deux expériences (voir Tableau 4.5). L'incertitude sur les sections efficaces intégrées est de 20% et celle sur l'intégration des bandes intenses est négligeable car ces deux bandes du CO_2 sont bien isolées. L'incertitude sur la densité de colonne du CO_2 est donc d'environ 20%.

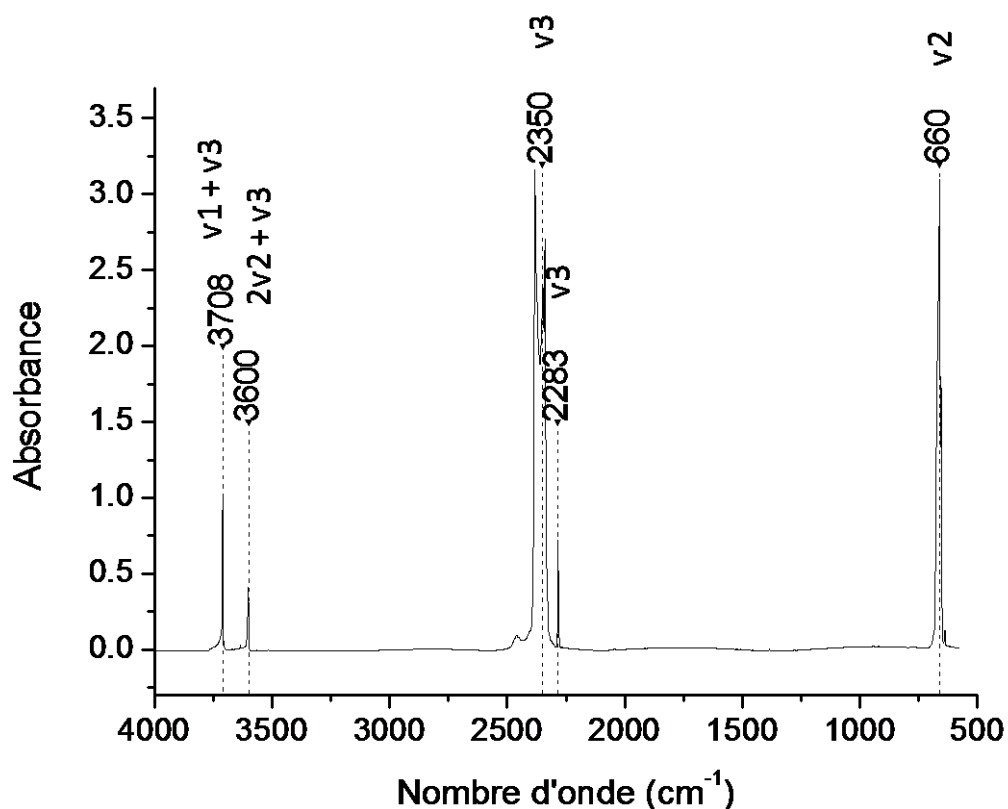


Figure 4.17 : Spectre infrarouge d'un dépôt de CO_2 avant la photolyse ayant une densité de colonne de $(8.6 \pm 1.7) \times 10^{18}$ molécules. cm^{-2} .

N	Lampe E-Lux	Lampe micro-ondes
Densité de colonne N_1 (10^{18} molécules.cm ⁻²)	8.6 ± 1.7	8.6 ± 1.7
Irradiance incidente (10^{12} photons.cm ⁻² .s ⁻¹)	5.5 ± 3.6	54 ± 35
Irradiance absorbée pour N_1 (10^{12} photons.cm ⁻² .s ⁻¹)	4.9	25
Durée de la photolyse (heures)	1.5	1.5
Fluence incidente totale (10^{16} photons.cm ⁻²) [Irradiance incidente × durée]	3.0	29
Fluence absorbée totale (10^{16} photons.cm ⁻²) [Irradiance absorbée × durée]	2.6	14

Tableau 4.5 : Conditions de photolyse du CO₂.

4.3.2 Identification et quantification des produits de photolyse de CO₂

La photolyse du CO₂ conduit aux photoproduits listés dans le tableau 4.6. Les spectres infrarouges avant et durant la photolyse sont présentés sur la figure 4.18. L'attribution des bandes infrarouges est identique à celle réalisée par Gerakines et al. (1996) lors d'expériences similaires. La production d'O₃ étant faible et les paramètres spectroscopiques du radical CO₃ étant mal connus, nous chercherons plutôt à quantifier la production de CO, issu de la photolyse directe du CO₂. La bande à 2141 cm⁻¹ est utilisée afin de quantifier la densité de colonne de CO. Pour cette bande, la valeur de la section efficace intégrée est de $(1.1 \pm 0.2) \times 10^{17}$ cm.molécule⁻¹ (Bouilloud et al. 2015). Nous pouvons noter que plusieurs n'ont pas pu être attribuées.

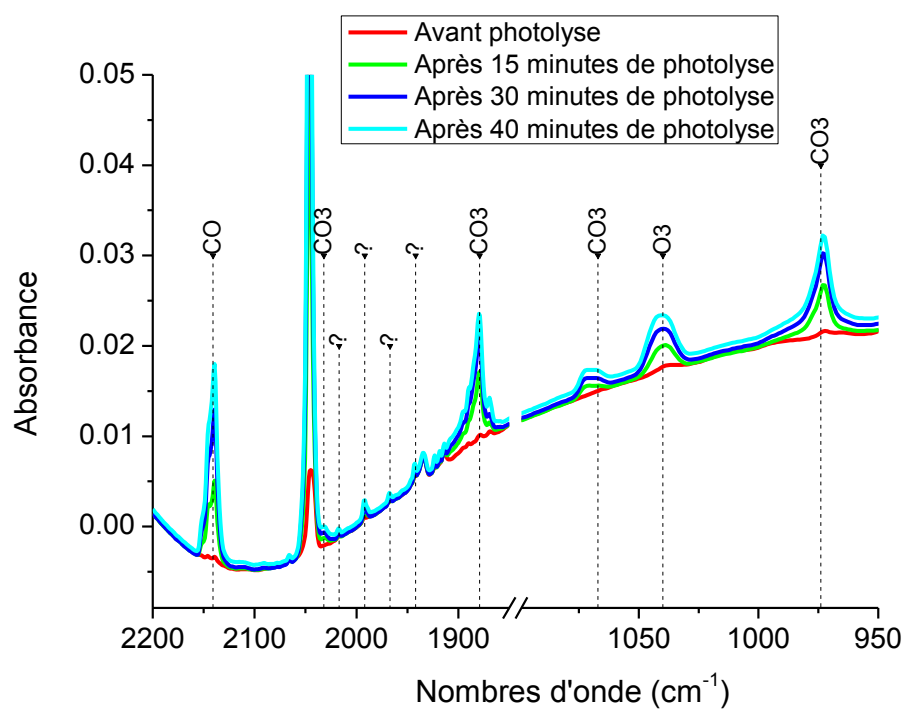


Figure 4.18 : Spectres infrarouges montrant les photoproduits observés à la suite de la photolyse du CO_2 d'une épaisseur $N_1 = 8.6 \times 10^{18} \text{ molécules.cm}^{-2}$ avec la lampe micro-ondes à plasma d'hydrogène surmontée d'un hublot en CaF_2 . Les spectres après photolyse sont comparés à un spectre avant photolyse (en rouge) pour mettre en évidence l'apparition des photoproduits.

Bandes observées (cm ⁻¹) Lampe μ-ondes	Bandes observées (cm ⁻¹) Lampe E-lux	Attributions	Références attribution	Sections efficaces intégrées A (cm.molécule ⁻¹)	Références
3103		?			
2032	2032	CO ₃	(Gerakines et al. 1996)	5.4×10^{-18}	(Bouilloud et al. 2015)
2141 ^a	2141 ^a	CO ^a	(Bouilloud et al. 2015)	1.12×10^{-17}	(Bouilloud et al. 2015)
2017	2017	?			
1992	1992	C ₂ O	(Gerakines et al. 1996)		
1967	1967	?			
1942	1942	?			
1879		CO ₃	(Gerakines et al. 1996)		
1067		CO ₃	(Gerakines et al. 1996)		
1040		O ₃	(Gerakines et al. 1996)	1.4×10^{-17}	(Teolis <i>et al.</i> 2007)
974	974	CO ₃	(Gerakines et al. 1996)		

Tableau 4.6 : Photoproduits de CO₂, observés sur les spectres infrarouges dans deux conditions de photolyses : avec l'utilisation de la lampe E-lux et avec celle de la lampe à plasma micro-ondes. ^a La bande à 2141 cm⁻¹ est utilisée pour quantifier le CO.

4.3.3 Absorption de CO₂ en fonction de la longueur d'onde et quantification des irradiances

Cruz-Diaz et al. (2014) et Mason *et al.* (2006) ont mesuré les sections efficaces de CO₂ dans le domaine VUV en fonction de la longueur d'onde. Les courbes obtenues sont

représentées sur la figure 4.19. Les valeurs de Cruz-Diaz et al. (2014) sont accompagnées d'une incertitude de 28% pour le CO₂. Des structures vibrationnelles attribuées à CO sont visibles sur le spectre proposé par Cruz-Diaz et al. (2014). La présence de CO est due à la photolyse du CO₂ durant l'acquisition de leur spectre VUV. D'autre part, les valeurs de sections efficaces d'absorption mesurées par Mason et al. (2006) sont inférieures à celles de Cruz-Diaz et al. (2014). Elles ont donc été recalibrées sur celles de Cruz-Diaz et al. (2014), en utilisant un facteur multiplicatif. Nous remarquons que pour mesurer la densité de colonne des films de CO₂, Cruz-Diaz *et al.* (2014) ont utilisé une valeur de sections efficaces intégrée identiques à celles que nous recommandons (Bouilloud *et al.* 2015). Il n'est donc pas nécessaire de corriger ces sections efficaces dans le VUV comme nous avons pu le faire pour CH₄. Ce sont donc les sections efficaces d'absorption données par Mason et al. (2006), calibrées sur celles de Cruz-Diaz et al. (2014) que nous utiliserons dans cette étude. Elles ont été extrapolées linéairement en échelle semi-logarithmique jusqu'à 180 nm comme le montre la figure 4.19.

Nous pouvons noter que Lu *et al.* (2008) ont mesuré l'absorbance du CO₂ solide dans le domaine VUV. Après que cette absorbance ait été convertie en sections efficaces d'absorption, il apparaît que les spectres de Lu *et al.* (2008) et Mason et al. (2006) sont cohérents.

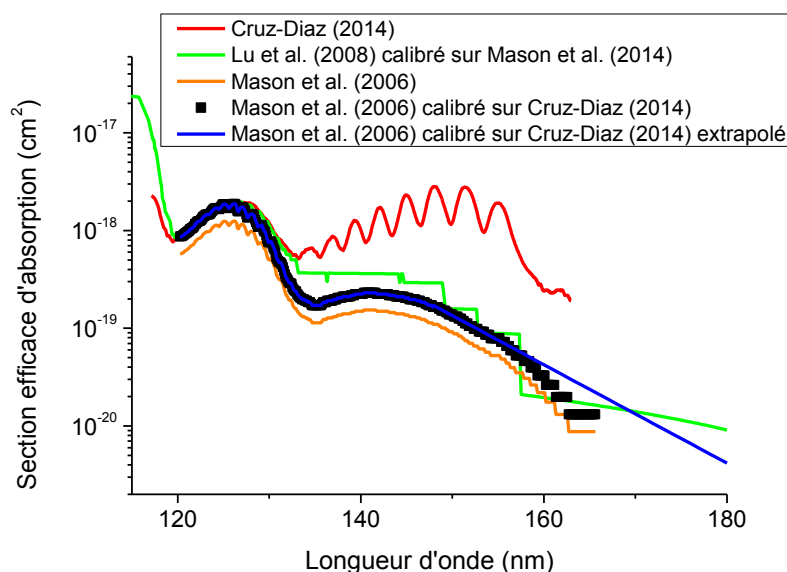


Figure 4.19 : Sections efficaces d'absorption de CO₂ en fonction de la longueur d'onde. Lu et al. (2008) n'ont mesuré que l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Ces mesures sont calibrées sur les mesures quantitatives trouvées par Mason et al. (2006) corrigées dans la gamme 122-123 nm.

Comme la section efficace d'absorption du CO₂ est environ 10 fois plus petite que celle du CH₄ sur la gamme de longueurs d'onde étudiée, la densité de colonne de CO₂ ($8.6 \cdot 10^{18}$ molécules.cm⁻²) utilisée pour la photolyse est 10 fois plus grande que celle du CH₄. L'absorption du CO₂ est donnée par la figure 4.20 pour la densité de colonne considérée.

Nous pouvons constater que pour les longueurs d'ondes inférieures à 130 nm, l'absorption est totale. Pour des longueurs d'onde supérieures à 130 nm, l'absorption diminue progressivement jusqu'à être négligeable au-delà de 160 nm. L'erreur sur l'absorption est estimée inférieure à 10% pour l'utilisation de la lampe E-lux et 20% pour l'utilisation de la lampe micro-ondes.

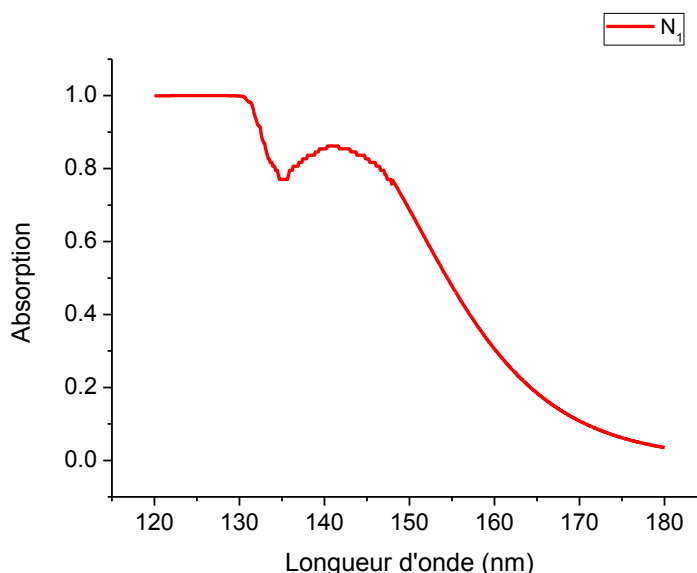


Figure 4.20 : Absorption d'un film de CO₂ ayant une densité de colonne de 8.6×10^{18} molécules.cm⁻² en fonction de la longueur d'onde.

Les irradiances spectrales absorbées des lampes E-lux et micro-ondes sont données respectivement par les figures 4.21 et 4.22.

Concernant la lampe E-lux, les figures 4.20, 4.21 et 4.23 montrent que l'émission correspondant à la longueur d'onde Lyman α est totalement absorbée par le film de CO₂. Mais, l'émission à 147 nm est également absorbée efficacement. Le nombre de photons absorbés est de 4.9×10^{12} ph.cm⁻².s⁻¹ (Tableau 4.5), ce qui correspond à 89% de l'irradiance incidente. Pour cette lampe 70% des photons absorbés le sont à Lyman α et 30% à 147 nm (Figure 4.23).

Pour la lampe micro-ondes, les figures 4.20, 4.22 et 4.23 montrent que les longueurs d'ondes entre 130 et 165 nm sont partiellement absorbées par les films de glaces de CO₂. Le nombre de photons absorbés est de 2.5×10^{13} photons.cm⁻².s⁻¹ (Tableau 4.5), ce qui correspond à 46% de l'irradiance incidente. D'autre part, la figure 4.23 montre que les photons absorbés le sont dans une large gamme de longueur d'onde comprise entre 122 et 165 nm.

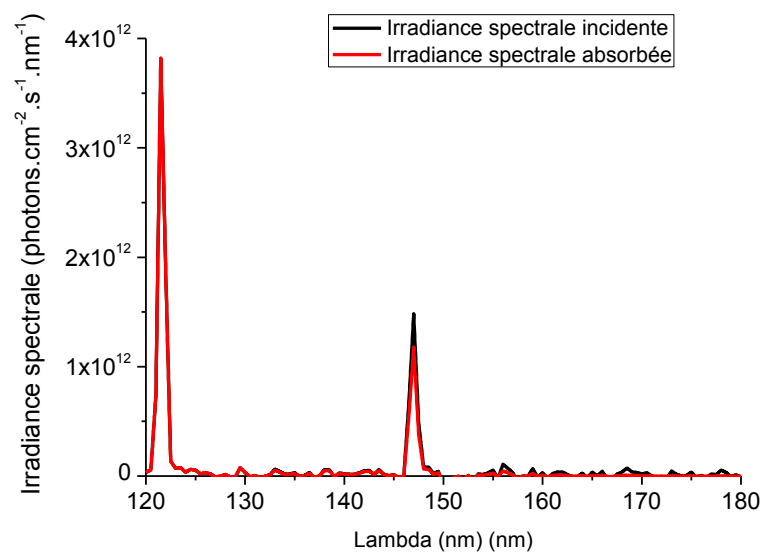


Figure 4.21 : Irradiance spectrale incidente absorbée par un film de CO₂ ayant une densité de colonne de $(8.6 \pm 2.6) \times 10^{18}$ molécules.cm⁻² en fonction de la longueur d'onde pour la lampe E-lux.

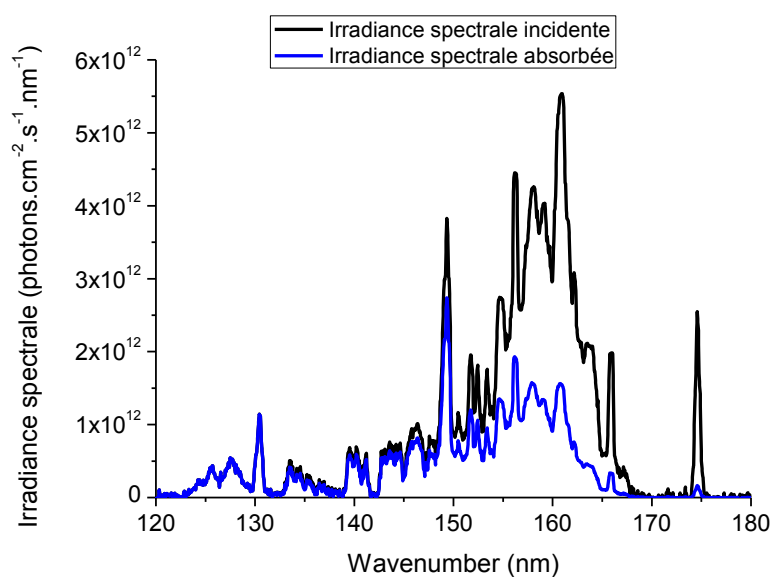


Figure 4.22 : Irradiance spectrale incidente et absorbée par un film de CO₂ ayant une densité de colonne de $(8.6 \pm 2.6) \times 10^{18}$ molécules.cm⁻² en fonction de la longueur d'onde pour la lampe micro-ondes.

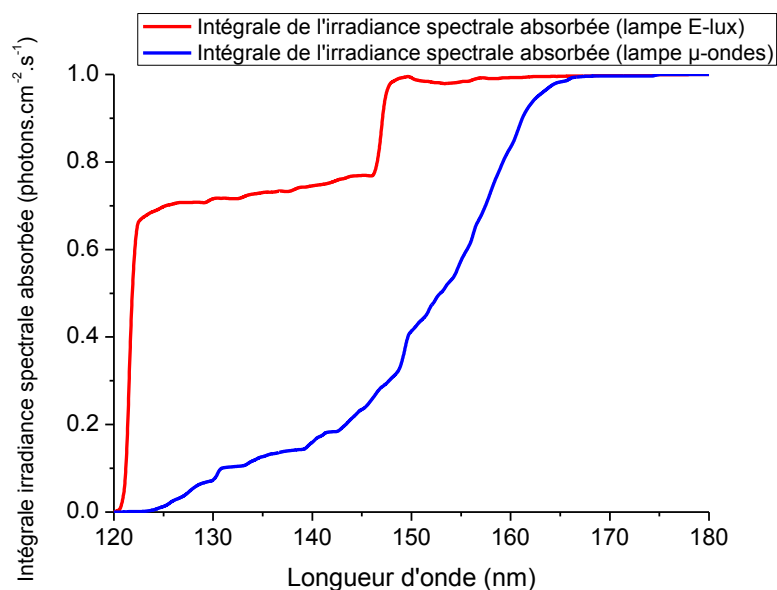


Figure 4.23 : Intégrale de l'irradiance spectrale transmise et absorbée par CO₂ en fonction de la longueur d'onde.

4.3.4 Résultats

La variation temporelle de la densité de colonne de CO est représentée sur la figure 4.24. La production de la molécule de CO en fonction du temps semble être dix fois plus élevée avec l'utilisation de la lampe micro-ondes qu'avec celle de la lampe E-lux (Tableau 4.6).

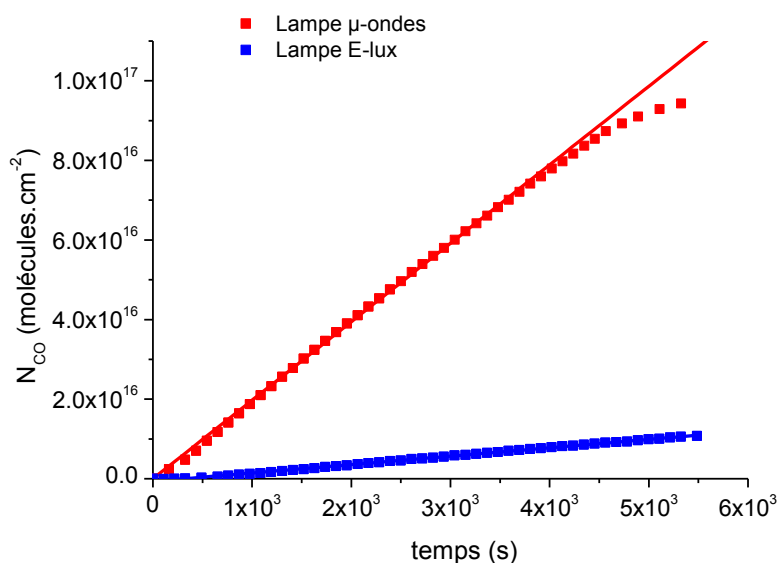


Figure 4.24 : Densité de colonne de CO en fonction du temps, en rouge lors de photolyse du CO₂ avec la lampe micro-ondes et en bleu, avec la lampe E-lux. La bande du CO à 2141 cm⁻¹ est utilisée pour la quantification de sa densité de colonne.

Les densités de colonne de CO en fonction de la fluence absorbée sont représentées sur la figure 4.25 pour les deux lampes. Le tableau 4.6 résume les pentes des ajustements linéaires réalisés, en ne considérant que la partie linéaire de l'évolution de la densité de colonne de CO. Ces pentes constituent les rendements quantiques de production de CO. Le rendement quantique de production de CO est donc de 0.79 ± 0.31 pour des photons compris entre 123-180 nm et est de 0.38 ± 0.11 pour les photons à la longueur d'onde du Lyman α .

Ces rendements quantiques varient de manière similaire à ceux mesurés par Fulvio *et al.* (2014) pour $O_2 \rightarrow O_3$: une augmentation du rendement quantique avec la longueur d'onde. Les incertitudes associées à ces valeurs ont été déterminées de la même manière que celles de CH_4 .

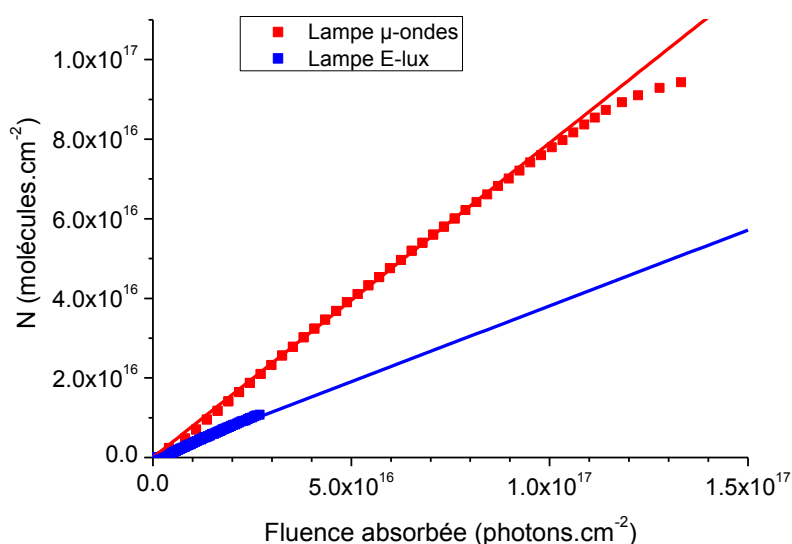


Figure 4.25 : Densité de colonne de CO en fonction de la fluence absorbée, en rouge lors de photolyse du CO_2 avec la lampe micro-ondes et en bleu, avec la lampe E-lux. La bande du CO à 2141 cm^{-1} est utilisée pour la quantification de sa densité de colonne. Pour cette bande, la valeur de la section efficace intégrée est de $1.1 \times 10^{17}\text{ cm.molécule}^{-1} \pm 20\%$ (Bouilloud et al. 2015). La fluence absorbée est obtenue en multipliant l'irradiance absorbée par le temps de photolyse.

Lampes	$\frac{dN_{CO}}{dt}$ Molécules.cm ⁻² .s ⁻¹ (1)	Molécules de CO produites par photon absorbé (2)
Lampe μ -ondes	$(1.97 \pm 0.59) \times 10^{13}$	0.79 ± 0.31
Lampe E-lux	$(2.11 \pm 0.63) \times 10^{12}$	0.38 ± 0.11

Table 4.6 : Pentas des ajustements obtenus avec les courbes représentant : (1) la densité de colonne de CO en fonction du temps et (2) la densité de colonne de CO en fonction de la fluence absorbée.

4.3.5 Remarques et conclusion

Nous avons déterminé les rendements quantiques de production de C₂H₆, C₂H₂ produits lors de la photolyse de CH₄ en phase solide et de CO lors de la photolyse de CO₂.

Concernant la photolyse du méthane, d'une part les rendements quantiques de production de l'éthane sont de 0.15 ± 0.04 à 121.6 nm et 0.47 ± 0.20 dans la gamme 122-160 nm. La dépendance en longueur d'onde de ce rendement quantique est évidente. D'autre part, le rendement quantique moyen de production de l'acétylène dans la gamme 123-160 nm est de 0.008 ± 0.004 . Ainsi la quantité de C₂H₂ produite est 100 fois plus petite que celle de C₂H₆. Le rapport de branchement des radicaux CH₃ qui conduisent à la formation de l'éthane est donc très grand par rapport à celui des radicaux CH₂ qui conduisent à la formation de C₂H₂. Le rendement quantique de production des radicaux CH₃ a été estimé à 0.94 ± 0.40 . Comme pour la photochimie du méthane en phase gazeuse, les rendements quantiques dépendent de la longueur d'onde même si leurs valeurs, ainsi que celles des rapports de branchement, peuvent être très différentes.

Concernant la photolyse du dioxyde de carbone, les rendements quantiques de production du monoxyde de carbone sont de 0.38 ± 0.11 à 121.6 nm et 0.79 ± 0.31 dans la gamme 122-160 nm. Cela souligne encore une fois la dépendance du rendement quantique avec la longueur d'onde de photolyse.

Les rendements quantiques de production des photoproduits de CH₄ et CO₂ varient dans le même sens que ceux trouvés par Fulvio *et al.* (2014) pour O₂ → O₃. En effet, en phase solide, les rendements quantiques de production augmentent avec la longueur d'onde. Pour CH₄, cela semble également le cas en phase gazeuse.

La photolyse des molécules dépend de la longueur d'onde. Cette dépendance en longueur d'onde est primordiale et doit être considérée en phase solide comme cela est déjà fait en

phase gazeuse. Afin de modéliser les processus photochimiques se déroulant dans les milieux astrophysiques, il nous semble nécessaire de bien connaître :

- i.) les rendements quantiques et les différents rapports de branchement.
- ii.) les sections efficaces d'absorption dans le domaine VUV
- iii.) l'irradiance spectrale des photons VUV présents dans l'environnement.

Néanmoins, les études photochimiques de la phase solide, qui prennent en compte l'ensemble des dépendances en longueurs d'onde, sont encore balbutiantes. Afin de bien étudier l'influence de la longueur d'onde sur la photolyse des glaces et d'en tirer les valeurs des rendements quantiques en diminuant les incertitudes, nous recommandons les mesures de sections efficaces d'absorption des molécules considérées dans le VUV ainsi que les mesures de rendements quantiques sur des films optiquement épais.

Ces mesures peuvent être effectuées en utilisant i.) de nombreuses lampes monochromatiques, comme celles présentées par Davis & Braun (1968), ou ii.) le rayonnement issu d'une ligne de synchrotron équipée d'un monochromateur.

5 Chapitre 5 Etudes des analogues produits en laboratoire avec le dispositif expérimental OREGOC ; influence de l'ajout du CH₄ dans le mélange initial sur la nature des résidus à 300K.

5.1 L'ajout du méthane pour augmenter la représentativité des résidus organiques

La nature des composés organiques contenus dans les comètes n'est pas connue. Néanmoins, ils pourraient être synthétisés à partir des manteaux de glaces des grains interstellaires. L'intérêt des simulations en laboratoire est de préciser la nature possible de ces composés organiques complexes. Les simulations en laboratoire impliquant la photolyse et le chauffage de mélange de glaces contenant H₂O, CH₃OH et NH₃ révèlent la présence d'hexaméthylènetétramine (HMT, de formule brute C₆H₁₂N₄) dans le résidu à 300K (Bernstein *et al.* 1995 ; Cottin *et al.* 2003 ; Munoz-Caro & Schutte 2003 ; Vinogradoff *et al.* 2013b ; Briani *et al.* 2013). Cette molécule est le composé majoritaire du résidu à 300K et ses caractéristiques sont décrites dans le chapitre 1 (partie 1.3.10.2). D'autre part, le rapport élémentaire C/N du résidu à 300K formé à partir de H₂O : CH₃OH : NH₃ semble être de l'ordre de 2.5 (Danger *et al.* 2013). Or les analyses in-situ de la matière organique dans les grains cométaires issus de la comète Halley ont démontré que non seulement cette matière organique est essentiellement composée de C, H, O, N mais aussi que le rapport C/N est très élevé et est d'environ 25 en moyenne (Jessberger *et al.* 1988). Le HMT est très riche en azote et son rapport C/N n'est que de 1.5. Le but de cette étude est donc d'ajouter du méthane dans le mélange initial pour étudier son impact sur la chimie des glaces et éventuellement produire des analogues plus riches en carbone que ceux précédemment acquis afin de tenter de reproduire les observations astronomiques. En effet, l'étude de la photolyse du méthane (chapitre 4) a révélé que des hydrocarbures plus lourds tels que C₂H₆ sont des photoproduits de ce dernier. Ils pourraient donc contribuer à la production des composés organiques réfractaires riches en carbone et ainsi augmenter la représentativité des analogues synthétisés en laboratoire.

Le choix du CH₄ comme source supplémentaire de carbone est basé sur trois critères :

- CH₄ a été détecté en phase solide dans différents environnements du milieu interstellaire (Gibb *et al.* 2004 ; Dartois *et al.* 2005 ; Boogert *et al.* 2008).
- Son abondance par rapport à la glace d'eau est de 2% à 8% selon les milieux observés (Oberg *et al.* 2008).
- Très peu de simulations mettant en jeu CH₄ ont été entreprises auparavant. Seuls Moore & Hudson (1998), Oberg (2009) et Oberg *et al.* (2010) ont irradié respectivement avec des photons et avec des protons des mélanges binaires ou ternaires à basses températures (10-20 K) incluant du méthane.

Le but de ce chapitre est donc d'étudier l'influence de l'ajout du méthane sur la chimie des glaces.

5.2 Protocole de synthèse d'analogue à la matière organique

5.2.1 Protocole expérimental et objectifs

Trois expériences (A, B et C) ont été réalisées, faisant varier la composition du mélange initiale de glace et les conditions de photolyse :

- L'expérience A consiste à photolyser puis à chauffer un mélange spécifique composé de $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}/\text{NH}_3/\text{CH}_4$ 10:1:1:2.
- L'expérience B consiste à photolyser puis à chauffer le mélange classique composé seulement de $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}/\text{NH}_3$ 10:1:1.
- L'expérience C est une expérience de référence (un « blanc ») qui consiste juste à chauffer mais sans photolyser un mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}/\text{NH}_3/\text{CH}_4$ 10:1:1:2.

Le choix d'un mélange initial composé de H_2O , CH_3OH , NH_3 dans des proportions 10:1:1 repose essentiellement sur le fait que ces trois molécules ont été détectées en phase condensée autour des différents environnements interstellaires (Gibb et al. 2004; Dartois et al. 2005 ; Oberg et al. 2008 ; Bottinelli et al. 2010 ; Boogert et al. 2008 ;). En effet, i) H_2O est le composant majoritaire des glaces interstellaires et aussi des noyaux cométaires ; ii) CH_3OH a une abondance relative pouvant varier 1% à 30% par rapport à l'eau (Boogert et al. 2008) et est dans ces simulations la source de carbone ; iii) NH_3 a une abondance relative de 3 à 8% par rapport à l'eau (Boogert et al. 2008) et est quant à lui la source d'azote.

Comme l'abondance du CH_4 est proche de celle de NH_3 par rapport à l'eau (2% à 8%) selon Oberg *et al.* (2008), le méthane a été introduit initialement dans le mélange de l'expérience A dans les proportions $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}/\text{NH}_3/\text{CH}_4$ 10:1:1:1. Cependant, suite à de nombreuses expériences menées en utilisant ces proportions, nous avons remarqué que l'influence du méthane n'était pas clairement visible après la photolyse du mélange. C'est pourquoi, nous avons décidé de doubler la proportion du méthane dans le mélange spécifique de départ pour mieux caractériser son influence.

Pour révéler l'influence du méthane dans la chimie des glaces, nous allons comparer les expériences A (photolyse puis chauffage de $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}/\text{NH}_3/\text{CH}_4$ 10:1:1:2), B (photolyse puis chauffage de $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}/\text{NH}_3$ 10:1:1) et C (chauffage de $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}/\text{NH}_3/\text{CH}_4$ 10:1:1:2). La comparaison des expériences A et B nous permet d'observer l'influence de l'ajout du méthane dans la chimie des glaces. La comparaison des expériences A et C nous permet d'étudier l'influence de la photolyse dans la chimie des glaces.

La préparation des mélanges est décrite dans le chapitre 2, partie 2.2.2. La lampe micro-ondes à plasma d'hydrogène surmontée d'une lentille en MgF_2 décrite dans l'annexe 4 et dans le chapitre 2, partie 2.1.3 est utilisée pour la photolyse. Rappelons que cette lampe émet à la longueur d'onde de Lyman α mais aussi à des longueurs d'onde comprises entre

122 et 180 nm correspondant aux émissions de l'hydrogène moléculaire (figure 2.12). Le choix de cette lampe s'explique par le fait que son spectre d'émission est très similaire à celui pouvant être présent dans les nuages moléculaires denses (Gredel *et al.* 1989) (Annexe 4). L'irradiance estimée dans les nuages moléculaires denses est de l'ordre de 10^4 photons.cm⁻².s⁻¹ (Shen et al., 2004). L'irradiance incidente de la lampe micro-ondes utilisée ici est de l'ordre de quelques 10^{13} photons.cm⁻².s⁻¹ (Tableau 5.1). Une seconde de photolyse en laboratoire correspondrait alors à environ 10^9 années de photolyse dans les nuages moléculaires denses. La lampe est utilisée dans les conditions optimales d'utilisation décrites dans l'annexe 4 : le mélange de gaz est de 2% de H₂ dans He, le débit est de 20 sccm et la puissance injectée de 100 W.

Pour les expériences A et B, deux actinométries avec O₂ et CO₂ sont effectuées avant et après chaque expérience (Tableau 5.1). Pour chaque expérience, l'ordre des manipulations est le suivant : une première actinométrie avec O₂, suivie d'une autre avec CO₂ sont réalisées; puis une expérience est réalisée ; enfin, une deuxième actinométrie avec O₂, suivie d'une autre avec CO₂ concluent les manipulations. En effet, la durée de la photolyse étant de 26 heures, il est nécessaire de préciser l'évolution de l'irradiance incidente qui diminue au cours du temps (Annexe 4). La méthode de la mesure de l'irradiance incidente par actinométrie est précisée dans le chapitre 2, partie 2.2.3. Le rendement quantique et l'absorption dépendent de la longueur d'onde. Les rendements quantiques utilisés pour l'actinométrie avec O₂ sont de $\phi=0.44 \pm 0.16$ pour les longueurs d'ondes comprises entre 120-123 nm et $\phi= 0.87 \pm 0.30$ de 123 à 180 nm (Fulvio *et al.* 2014). Les rendements quantiques utilisés pour l'actinométrie avec CO₂ sont de $\phi=0.38 \pm 0.11$ à 121.6 nm et $\phi=0.79 \pm 0.32$ pour les longueurs d'ondes de 123 à 180 nm. Ce sont les valeurs que nous avons trouvées dans le chapitre 4. L'absorption par l'oxygène est totale sur toutes les longueurs d'ondes (figure 2.20 du chapitre 2) alors que celles du CO₂ dépend de la longueur d'onde (figure 4.18). L'incertitude sur les irradiances incidentes est de 65% avec l'actinométrie impliquant O₂ et est estimée à 60% pour celle avec CO₂. L'incertitude sur l'actinométrie de CO₂ a été estimée en ne considérant pas les erreurs systématiques.

En regardant le tableau 5.1, nous remarquons que les irradiances incidentes mesurées avec CO₂ sont systématiquement plus élevées que celles mesurées avec O₂, de 10 à 27%. Pour l'actinométrie avec O₂, le film de glace est optiquement épais et a une absorption qui est égale à 1 pour toutes les longueurs d'onde considérées. Dans ce cas, l'incertitude concernant l'absorption est négligeable. Par contre, pour le CO₂, l'absorption dépend de la longueur d'onde et l'incertitude sur les absorptions a été estimée à 20%. Les différences systématiques observées entre les actinométries avec O₂ et CO₂ proviennent vraisemblablement d'une sous-estimation de l'absorption dans les films de CO₂.

Après chaque expérience, on constate que l'irradiance incidente a diminué d'environ 15-30 % pour O₂ à 30-40 % pour CO₂. D'autre part, nous avons déjà observé que l'irradiance à Lyman α diminue beaucoup plus fortement au cours du temps que celle de la bande correspondant à l'émission de l'hydrogène moléculaire (Annexe 4). Or, CO₂ est plus sensible à la diminution du Lyman α que O₂. En effet, CO₂ absorbe préférentiellement les longueurs d'onde inférieures à 130 nm (figure 4.20, chapitre 4) alors que O₂ absorbe totalement toutes

les longueurs d'onde entre 120 et 165 nm (figure 2.19, chapitre 2). Ces résultats d'actinométrie sont donc cohérents avec l'étude du spectre d'émission de la lampe (Annexe 4). Notons que la figure 2.22 (chapitre 2) illustre l'actinométrie avec O₂ réalisée après l'expérience A.

Enfin, les irradiances incidentes mesurées avec l'actinométrie de O₂ et CO₂ sont 30 % plus faibles pour l'expérience B que celles de l'expérience A.

Actinomètre	Irradiance incidente (10 ¹³ photons.cm ⁻² .s ⁻¹)	Irradiance incidente (10 ¹³ photons.cm ⁻² .s ⁻¹)
	Avant expérience A	Avant expérience B
O ₂	5.1 ± 3.3	3.7 ± 2.4
CO ₂	7.0 ± 4.2	4.7 ± 2.8
	Après expérience A	Après expérience B
O ₂	4.3 ± 2.8	2.6 ± 1.7
CO ₂	4.7 ± 2.8	2.8 ± 1.7

Tableau 5.1: Irradiances incidentes mesurées en utilisant les actinomètres O₂ et CO₂ avant et après chacune des expériences A et B. L'actinométrie avec O₂ est toujours réalisée avant celle de CO₂.

Le mélange « classique » (expérience B) et le mélange « spécifique » (expériences A et C) sont déposés sur la fenêtre en Csl et photolysés simultanément pendant 26 heures. La vitesse de dépôt des mélanges sur la fenêtre en Csl, essentiellement composés d'eau est de l'ordre de quelques 10¹⁴ molécules.cm⁻².s⁻¹. Cependant, même si le protocole expérimental d'injection est exactement les mêmes pour les deux expériences A et B, les spectres infrarouges de la figure 5.2 montrent que les densités de colonne des molécules déposées sont sensiblement différentes. En effet, la bande de l'eau à 760 cm⁻¹ témoigne du fait que la densité de colonne de glace d'eau déposée est environ 10% plus élevée pour l'expérience A que pour les expériences B et C. Le nombre de photons incidents par molécule est donc d'environ 0.3 pour l'expérience A et est de 0.2 pour l'expérience B. D'après Moore et al. (2001), en 10⁷ années, les glaces présentent dans les nuages moléculaires denses reçoivent environ 0.4 photons par molécules. Les conditions de photolyses utilisées correspondent donc à une évolution d'environ 5 à 7 millions d'années dans les nuages moléculaires denses.

Les conditions de chauffage sont identiques pour les trois expériences. Comme nous le montre la figure 5.1. De 25K à 300K, la rampe de température est réglée à 0.5 K.min⁻¹ (soit à peu près 9h). De 300K à 600K, la vitesse de chauffage est de 1 K.min⁻¹ (soit à peu près 5h).

Un palier d'à peu près 12h à 300K est nécessaire pour bien caractériser la matière organique résiduelle. Cette température qui correspond à la température ambiante a été choisie afin de pouvoir comparer mes résultats à ceux de la littérature puisque la plupart des caractérisations de la matière organique réfractaire obtenue pendant des simulations en laboratoire ont été réalisées à 300K. Tout au long des manipulations, la phase solide est caractérisée par la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier et la phase gazeuse est caractérisée, pour les températures supérieures à 25K, par la spectrométrie de masse. La spectrométrie de masse permet notamment de suivre la sublimation du résidu présent à 300 K ou sa décomposition thermique lors du chauffage jusqu'à 600K.

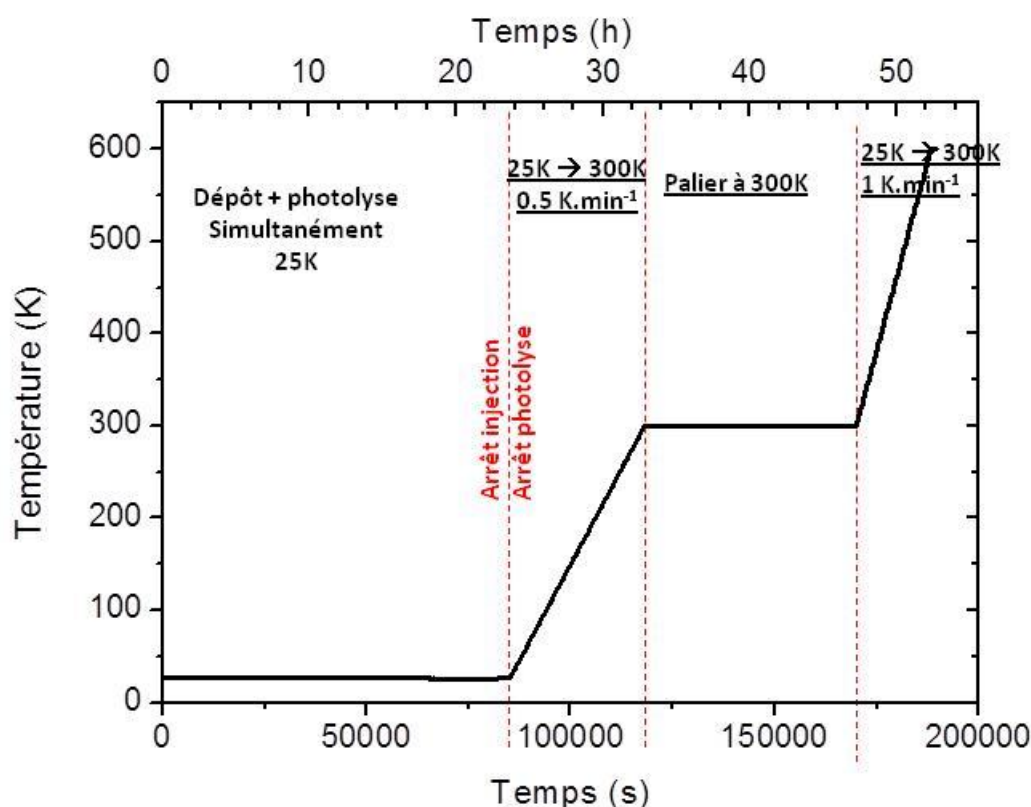


Figure 5.1: Evolution de la température en fonction du temps pour toutes les expériences.

5.3 Influence de l'ajout de méthane dans le mélange initial sur les produits de photolyses

5.3.1 Analyse en IR

Les figures 5.2 et 5.3 présentent les spectres des expériences A (avec CH₄), et B (sans CH₄) après 26 heures de dépôt et de photolyse simultanés, ainsi que l'expérience de référence sans photolyse C. Après la photolyse, des photoproduits sont facilement observés pour les expériences A et B. Ainsi, sur la figure 5.2 les bandes caractéristiques des « réactifs » sont notées et sur la figure 5.3 celles des photoproduits sont également notées. Pour permettre une meilleure visibilité des bandes caractéristiques des spectres, les spectres ont

La figure 5.3 et le tableau 5.2 montrent que tous les photoproduits (H_2CO , CO et CO_2) visibles à la fin de la photolyse dans le mélange « classique » (expérience B) sont retrouvés dans le mélange « spécifique » (expérience A). Cependant, certaines différences sont à souligner. Des signatures spectrales à 2975 cm^{-1} et 2885 cm^{-1} ne sont visibles que pour l'expérience A. Ces bandes d'absorption sont attribuées au C_2H_6 . Une signature du propane C_3H_8 pourrait également être masquée par celle de CH_3OH à 2962 cm^{-1} pour l'expérience A. Le C_2H_6 est donc un photoproduit spécifique de l'expérience A.

Figure 1 displays the infrared spectra of the three samples. The x-axis represents the wavenumber in cm^{-1} , ranging from 3600 to 500. The y-axis represents Absorbance, ranging from 0.5 to 3.0. The legend indicates three experiments: Expérience A (red line, with CH_4 , photolysis), Expérience B (blue line, without CH_4 , photolysis), and Expérience C (green line, with CH_4 , without photolysis). The spectra show characteristic absorption bands for various chemical groups, labeled with vertical dashed lines and chemical formulas: NH_3 , H_2O , CH_4 , CH_3OH , and $\text{NH}_3 + (\text{CH}_3\text{OH})$.

144

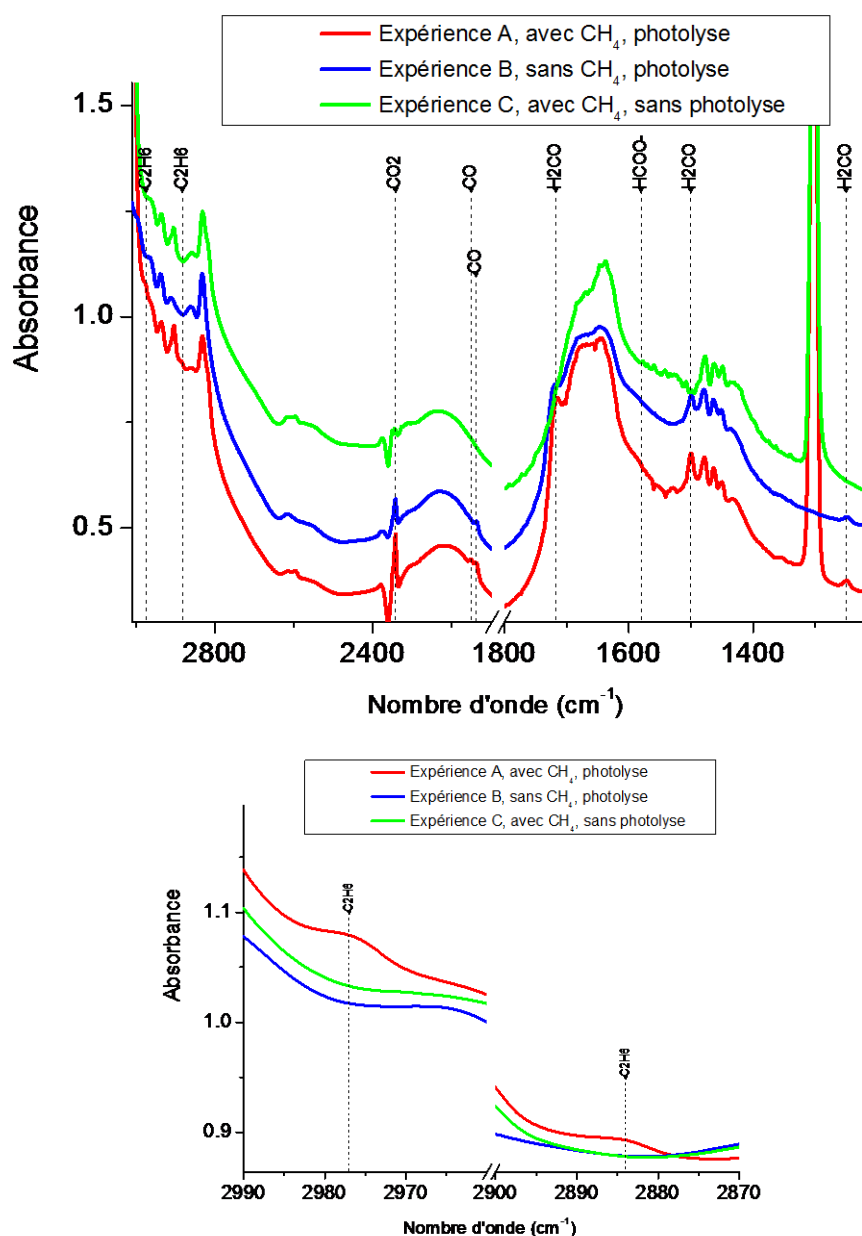


Figure 5.3 : Comparaison entre les expériences A (en rouge), B (en bleu) après 26 heures de photolyse et l'expérience C (en vert) après 26 heures de dépôt. Les annotations sont ceux des photoproduits observés. La figure en dessous est un zoom dans la région 2870-2990 cm^{-1} ; elle met en évidence les signatures du C_2H_6 . Un offset a été appliqué aux spectres afin de faciliter la lecture.

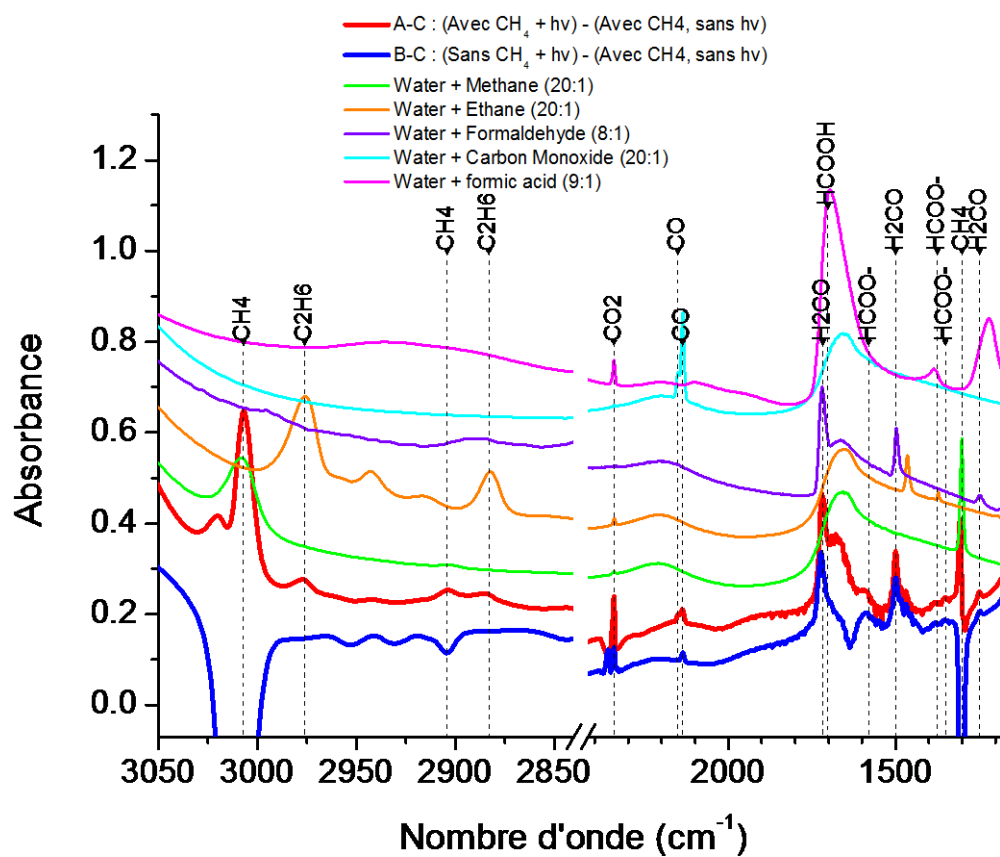


Figure 5.4: Comparaison entre les différences des spectres A-C et B-C après 26 heures de photolyse comparées aux spectres de la base de données du Goddard.

		Expérience A	Expérience B	Expérience C	
Position (cm ⁻¹)	Label	Avec CH ₄ , avec photons	Sans CH ₄ , avec photons	Avec CH ₄ , sans photons	Références
3297	<i>V</i> ₁	<i>H</i> ₂ <i>O</i>	<i>H</i> ₂ <i>O</i>	<i>H</i> ₂ <i>O</i>	(Allamandola et al. 1988)
3377	<i>V</i> ₃	<i>NH</i> ₃	<i>NH</i> ₃	<i>NH</i> ₃	(Allamandola et al. 1988)
3011	<i>V</i> ₃	<i>CH</i> ₄		<i>CH</i> ₄	(Hudgins et al. 1993)
2975	<i>V</i> ₁₀	C _{2H₆}			(Bennett et al. 2006)
2962		<i>CH</i> ₃ <i>OH</i>	<i>CH</i> ₃ <i>OH</i>	<i>CH</i> ₃ <i>OH</i>	(Allamandola et al. 1988, Moore & Hudson 1998)
	<i>V</i> ₁	C ₃ H ₈ C ₂ H ₆			(Bennett et al. 2006)
2937	<i>V</i> ₈ + <i>V</i> ₁₁	<i>CH</i> ₃ <i>OH</i> C ₂ H ₆	<i>CH</i> ₃ <i>OH</i>	<i>CH</i> ₃ <i>OH</i>	(Allamandola et al. 1988) (Bennett et al. 2006)
2904	<i>V</i> ₁	<i>CH</i> ₄ C ₂ H ₆		<i>CH</i> ₄	(Bennett et al. 2006) (Gerakines et al. 1996)
2883	V ₅	C ₂ H ₆			(Bennett et al. 2006)
2860		<i>CH</i> ₃ <i>OH</i>	<i>CH</i> ₃ <i>OH</i>	<i>CH</i> ₃ <i>OH</i>	(Allamandola et al. 1988)
2832		<i>CH</i> ₃ <i>OH</i>	<i>CH</i> ₃ <i>OH</i>	<i>CH</i> ₃ <i>OH</i>	(Kerkhof et al. 1999)
2616		<i>CH</i> ₃ <i>OH</i>	<i>CH</i> ₃ <i>OH</i>	<i>CH</i> ₃ <i>OH</i>	(Kerkhof et al. 1999)
2343	<i>V</i> ₃	CO ₂	CO ₂		(Ehrenfreund et al. 2004)
2202	<i>V</i> ₂ + <i>V</i> _R	<i>H</i> ₂ <i>O</i>	<i>H</i> ₂ <i>O</i>	<i>H</i> ₂ <i>O</i>	(Allamandola et al. 1988)
2151	1-0	CO			(Fraser et al., 2004)
2139	1-0	CO	CO		(Allamandola et al. 1988)
1717	<i>V</i> ₂	H ₂ CO	H ₂ CO		(Schutte et al. 1993)
1702	<i>V</i> ₃	HCOOH			(Schutte et al. 1999)
1659	<i>V</i> ₂	<i>H</i> ₂ <i>O</i>	<i>H</i> ₂ <i>O</i>	<i>H</i> ₂ <i>O</i>	(Allamandola et al. 1988)
1580	<i>V</i> (C-O)	HCOO ⁻	HCOO ⁻		(Schutte et al. 1999)
1500	<i>V</i> ₃	H ₂ CO	H ₂ CO		(Schutte et al. 1993)
1478		<i>CH</i> ₃ <i>OH</i>	<i>CH</i> ₃ <i>OH</i>	<i>CH</i> ₃ <i>OH</i>	(Allamandola et al. 1988)
1463		<i>CH</i> ₃ <i>OH</i>	<i>CH</i> ₃ <i>OH</i>	<i>CH</i> ₃ <i>OH</i>	(Allamandola et al. 1988)
1450		<i>CH</i> ₃ <i>OH</i>	<i>CH</i> ₃ <i>OH</i>	<i>CH</i> ₃ <i>OH</i>	(Allamandola et al. 1988)
1374	V (C-H)	HCOO ⁻	HCOO ⁻		(Schutte et al. 1999)
1350	V (C-O)	HCOO ⁻			(Schutte et al. 1999)
1300	<i>V</i> ₄	<i>CH</i> ₄		<i>CH</i> ₄	(Hudgins et al. 1993)
1250	<i>V</i> ₆	H ₂ CO	H ₂ CO		(Schutte et al. 1993)
1125	<i>V</i> ₂ + <i>V</i> ₁₁	<i>NH</i> ₃ (+ <i>CH</i> ₃ <i>OH</i>)	<i>NH</i> ₃	<i>NH</i> ₃	(Kerkhof et al. 1999)
1019	<i>V</i> ₈	<i>CH</i> ₃ <i>OH</i>	<i>CH</i> ₃ <i>OH</i>	<i>CH</i> ₃ <i>OH</i>	(Kerkhof et al. 1999)
760	<i>V</i> _R	<i>H</i> ₂ <i>O</i> (+ <i>CH</i> ₃ <i>OH</i>)	<i>H</i> ₂ <i>O</i> (+ <i>CH</i> ₃ <i>OH</i>)	<i>H</i> ₂ <i>O</i> (+ <i>CH</i> ₃ <i>OH</i>)	(Allamandola et al. 1988)

Tableau 5.2 : Liste des réactifs (en italique) et des photoproduits (en gras) observés après 26 heures de photolyse pour les expériences A et B.

5.4 Influence de l'ajout de méthane dans le mélange initial sur la nature des résidus produits à hautes températures.

5.4.1 Analyse des spectres de 25K à 200K

Lors du chauffage de 25K à 300K avec une vitesse de 0.5 K.min^{-1} , les signatures en infrarouge du méthane diminuent entre 30 et 200K pour l'expérience A comme le montre la figure 5.5 de gauche. Cette figure présente l'évolution des deux bandes les plus intenses du méthane à 1302 cm^{-1} et 3010 cm^{-1} . Cette baisse d'intensité est i) très forte de 30 à 60K ii) plus faible entre 60 et 140K iii) de nouveau forte de 140 à 200K. Cela est en accord avec la figure 5.5 de droite qui représente la densité de colonne du CH_4 en fonction de la température. La densité de colonne a été obtenue grâce à l'intégration de ces deux mêmes bandes à 1302 cm^{-1} et 3010 cm^{-1} en utilisant des sections efficaces intégrées de 8.0×10^{-18} et $1.4 \times 10^{-17} \text{ cm.molécule}^{-1}$ (Bouilloud *et al.* 2015). Les densités de colonnes obtenues avec l'intégration de la bande à 3010 cm^{-1} sont globalement 30% plus petites que celles obtenues avec la bande à 1302 cm^{-1} . L'intégrale de la bande à 3010 cm^{-1} est donc probablement sous estimée. La densité de colonne obtenue grâce à la bande à 3010 cm^{-1} a été arbitrairement multipliée par 1.5 afin de présenter une densité de colonne initiale d'environ $6.9 \times 10^{18} \text{ molécules.cm}^{-2}$ comme celle obtenue grâce à la bande située à 1302 cm^{-1} (Voir Figure 5.5). Ainsi on remarque clairement que l'évolution des densités de colonne obtenue avec chacune des deux bandes n'est pas identique. Cette différence pourrait s'expliquer par le fait que la bande à 1300 cm^{-1} pourrait contenir un autre composé que le CH_4 . De plus les spectres de la figure 5.5 de droite montre qu'à 140K, la bande à 3010 cm^{-1} n'est plus visible alors que celle à 1300 l'est encore. Néanmoins, à 200K, il n'y a plus de méthane dans le résidu. Le méthane (une partie ou la totalité) a donc soit sublimé et est passé en phase gazeuse, soit a réagi.

D'après NIST (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>), dans les spectres de masse utilisant comme nous l'ionisation par des électrons de 70 eV, les pics les plus intenses correspondant au méthane sont situés à des rapports masse sur charge (m/z) de 15 (CH_3) et 16 (CH_4) correspondant au méthane et à son fragment CH_3 . L'intensité des pics, préalablement normalisée à 1 à 43K pour plus de clarté, en fonction de la température est représentée sur la figure 5.6. L'intensité des masses $m/z = 16, 15$ ont la même allure et sont cohérents avec les observations en infrarouge. En effet, le suivi en spectrométrie de masse nous montre que du méthane est présent en phase gazeuse entre 40 et 60K, puis entre 110 et 190K. Ces deux gammes de température correspondent bien aux diminutions rapides de la densité de colonne de CH_4 en phase solide (Figure 5.5).

Dans le mélange étudié ici (eau, méthanol, ammoniac et méthane), la glace d'eau qui est le composant majoritaire peut piéger une quantité de molécules de CH_4 en son sein (Collings *et al.* 2004). Une partie du méthane peut aussi être adsorbée à la surface de la glace d'eau. Le premier pic observé en spectrométrie de masse situé vers 40 – 60 K correspond à la désorption des molécules de CH_4 présentes en surface (Collings *et al.*

2004). En augmentant la température, un changement d'état de la glace d'eau peut être observé sur la figure 5.7. En effet, les spectres infrarouges de 60 à 200K présentés sur cette figure montrent qu'entre 120 et 140K, la bande de l'eau à 3297 cm^{-1} change de forme et celle à 760 cm^{-1} se décale en nombre d'ondes. Cette modification des spectres infrarouges peut être interprétée par la cristallisation de la glace d'eau amorphe (Hagen *et al.* 1981). En spectrométrie de masse, le deuxième pic, situé vers 130 K correspond donc à la cristallisation de la glace de H_2O qui éjecte (une partie) des molécules de méthane piégées. C'est ce qu'on appelle l'effet volcan (Collings *et al.* 2004). A des températures supérieures à 140 K, la glace d'eau commence à se sublimer libérant ainsi toutes les molécules volatiles piégées.

La corrélation entre les éléments fournis à la fois par la spectrométrie infrarouge et la spectrométrie de masse suggèrent alors qu'une grande partie du méthane (ou la totalité) est passée de la phase solide à la phase gazeuse sans réagir chimiquement en phase solide.

Les signatures du C_2H_6 qui est un photoproduit du méthane disparaissent également dans les spectres infrarouges entre 60 et 100K. Entre ces deux températures, les bandes infrarouges caractéristiques à 2975 cm^{-1} et 2883 cm^{-1} s'estompent. C_2H_6 (en partie ou la totalité) a donc soit réagit et participe à la chimie de la phase solide, soit sublime et passe en phase gazeuse. L'analyse par spectrométrie de masse devrait permettre de conclure. Mais l'analyse est compliquée par le fait que suite à l'ionisation par impact électronique dans le spectromètre, le fragment de C_2H_6 qui a la plus forte intensité est celui du fragment de masse $m/z=28$. Ce pic correspond non seulement à C_2H_4^+ mais aussi à l'ion N_2^+ de l'atmosphère résiduelle. Il est alors difficile d'exploiter correctement les spectres de masses dans le cas de C_2H_6 .

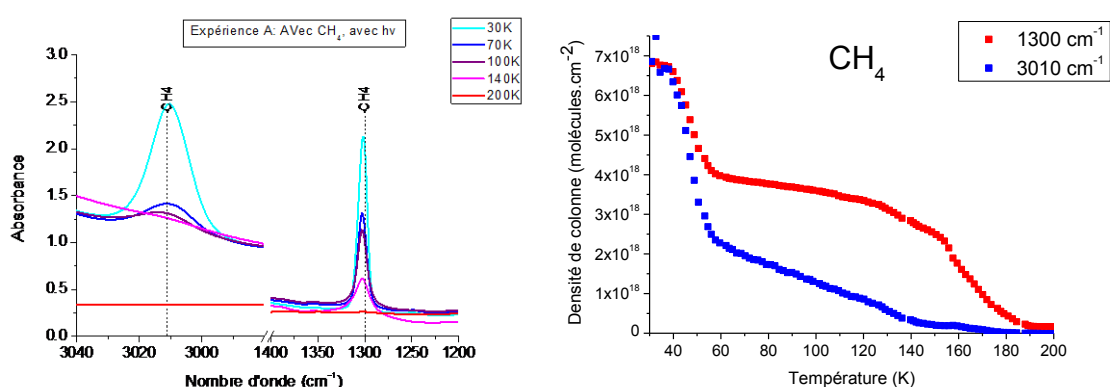


Figure 5.5 : A gauche, évolution des principales bandes caractéristiques du méthane à 3010 cm^{-1} et 1305 cm^{-1} lors du chauffage de 30 à 140K. Les spectres ont été décalés de manière arbitraire en absorbance afin de faciliter la lecture. A droite, densité de colonne du CH_4 en fonction de la température. La densité de colonne a été obtenue grâce à l'intégrale de ces deux mêmes bandes à 1302 cm^{-1} et 3010 cm^{-1} en utilisant des sections efficaces intégrées de 8.0×10^{-18} et $1.4 \times 10^{-17}\text{ cm}^2\text{molécule}^{-1}$ (Bouilloud *et al.* 2015). Ces figures correspondent à l'expérience A (Avec CH_4 , Avec photolyse).

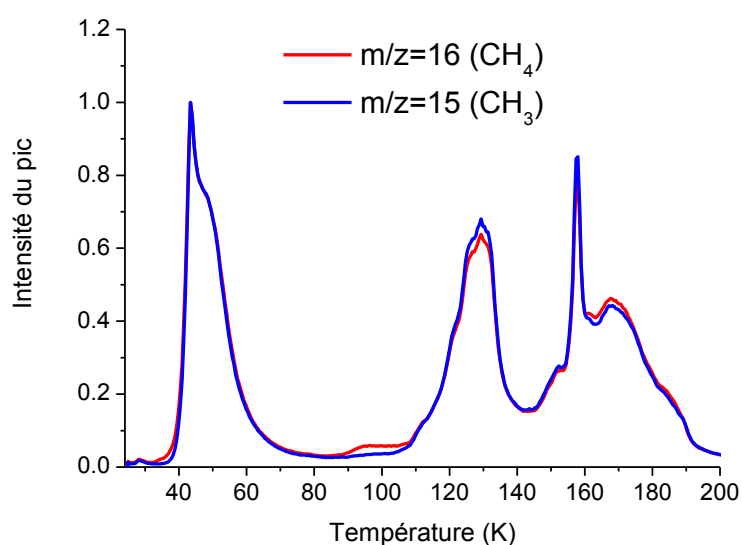


Figure 5.6: Evolution de l'intensité des pics correspondant à m/z du méthane et de son fragment CH_3 lors du chauffage de 30 à 140K (Expérience A : Avec CH_4 , Avec photolyse).

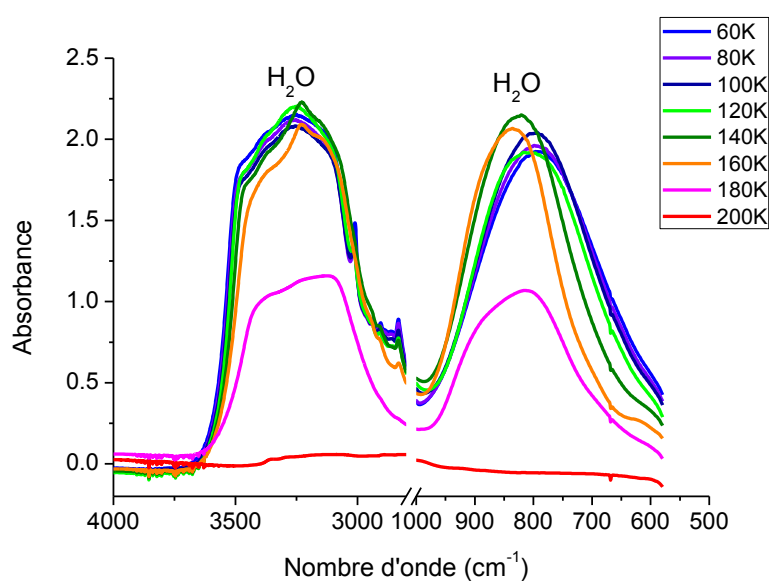


Figure 5.7: Evolution des principales bandes de H_2O situées à 3297 et 760 cm^{-1} de 60K à 200K.

En dehors de la disparition des principales signatures infrarouges qui différenciaient les photoproduits des expériences A et B, l'évolution des autres produits ou photoproduits est similaire pour les deux expériences comme le montre les figures 5.8 et 5.9. Ainsi, on observe pour les deux expériences A et B que les signatures en infrarouge des glaces de CO et CO_2 disparaissent :

- L'intensité de la bande à 2340 cm^{-1} correspondant au CO_2 diminue de 120K à 140K. Or, dans les conditions expérimentales d'OREGOC, la désorption du CO_2 adsorbé à la

surface de la glace de H_2O est estimée à environ 80K (Collings et al., 2004). Une petite partie du CO_2 est probablement passée en phase gazeuse à 80K mais la diminution du pic à 2343 cm^{-1} caractéristique du CO_2 n'est pas clairement observable sur les spectres infrarouges (Figure 5.8). Une autre partie du CO_2 est certainement piégée dans la glace d'eau amorphe, c'est ce qui explique la température de sublimation de CO_2 élevée. Ce n'est qu'à des températures plus élevées (supérieures à 120K) que la glace d'eau se cristallise, libérant ainsi les petites quantités de glaces piégées (Collings et al. 2004). D'où la diminution de la bande caractéristique du CO_2 à 2343 cm^{-1} visible de 120K à 140K.

L'intensité de la bande à 2140 cm^{-1} correspondant à CO diminue entre 120 et 140K. Les mêmes raisons évoquées précédemment pour CO_2 s'appliquent également pour le CO. Sur les spectres infrarouges de l'expérience A (figure 5.8 gauche), une bande du CO, située à 2151 cm^{-1} , diminue entre 40 et 60K. Cette bande correspond à du CO adsorbée à la surface de la glace d'eau (Fraser et al. 2004) et sa diminution entre 40 et 60 K est due à la désorption du CO situé à la surface de la glace d'eau. Une autre partie du CO se sublime à des températures plus élevées car elle reste piégée dans la glace d'eau amorphe jusqu'à ce que les molécules d'eau se réarrangent, libérant ainsi les molécules de CO piégées ce qui se manifeste par la diminution de la bande à 2140 cm^{-1} entre 120 et 140 K. Ces observations ont également été faites par Fraser et al. (2004).

Pour les deux expériences A et B, l'intensité des bandes à 1717 , 1500 et 1250 cm^{-1} correspondant au H_2CO diminue à partir de 80K (Figure 5.9 et 5.10). Lorsque H_2CO est mélangé avec H_2O , sa température de désorption est estimée à 100K (Noble et al. 2012). D'autre part, il a été montré, que dans un mélange dominé par l'eau, H_2CO peut réagir avec NH_3 à partir de 80K pour former l'aminométhanol (Bossa et al. 2009). Cela laisse penser qu'une partie de H_2CO ne s'est probablement pas sublimée mais qu'elle a réagi à partir de 80 K. Malheureusement à 80 K, la bande la plus intense de l'aminométhanol située à 1008 cm^{-1} est masqué par le CH_3OH . Néanmoins, nous verrons par la suite que l'aminométhanol peut être observé à des températures plus élevées (200 K). Après 130 K, les figures 5.9 et 5.10 montrent qu'il n'y a plus de H_2CO en phase solide.

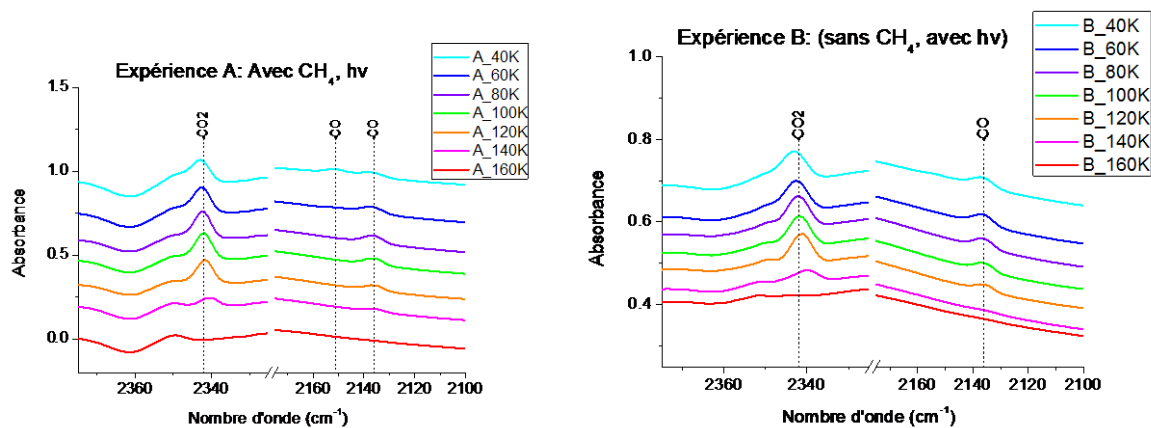


Figure 5.8 : Evolution des spectres infrarouges correspondant à l'expérience A à gauche et B à droite de 40K à 160K. Ces spectres ont été zoomés dans la région $2370\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$ pour voir les signatures de CO_2 et CO . Ils ont également été décalés de manière arbitraire pour plus de visibilité.

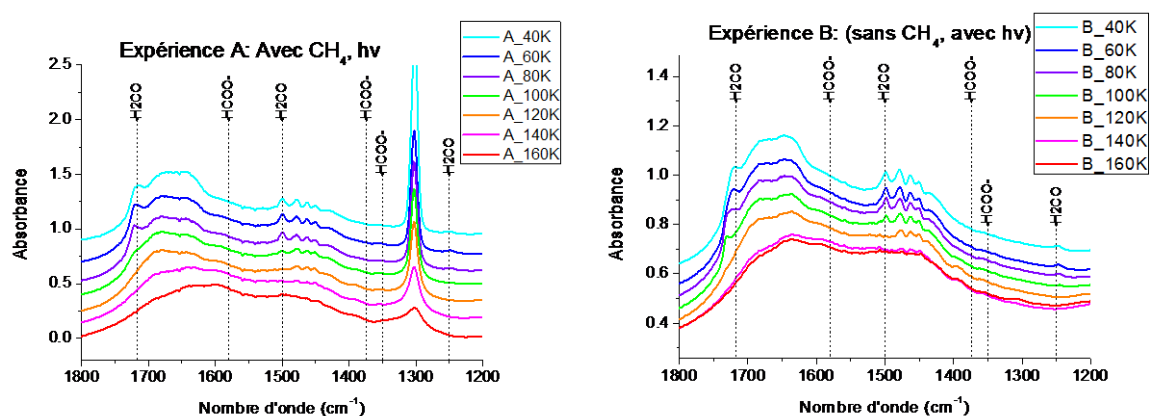


Figure 5.9 : Evolution des spectres infrarouges correspondant à l'expérience A à gauche et B à droite de 40K à 160K. Ces spectres ont été zoomés dans la région $1800\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ pour voir les signatures de H_2CO et HCOO^- . Ils ont également été décalés de manière arbitraire pour plus de visibilité.

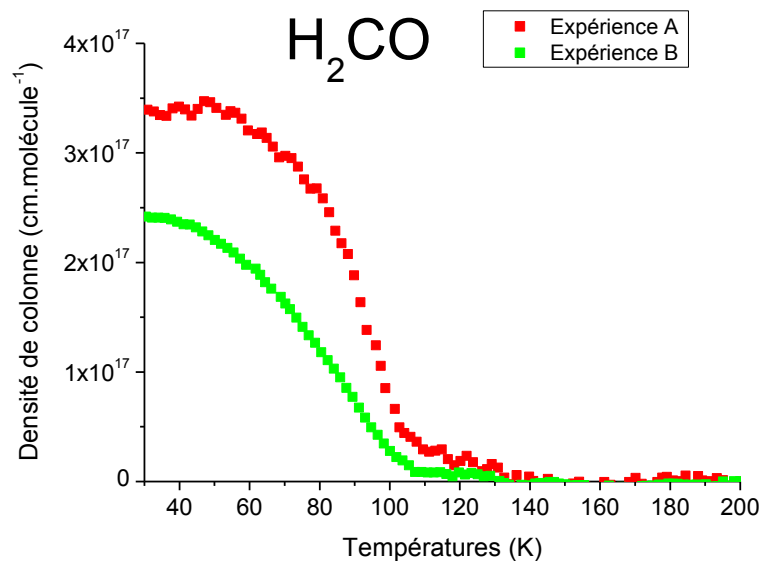


Figure 5.10 : Densité de colonne de H_2CO en fonction de la température pour les deux expériences A et B. La densité de colonne de H_2CO a été obtenue en intégrant la bande la plus intense à 1717 cm^{-1} et la section efficace intégrée correspondante de 1.6×10^{-17} (Bouilloud et al. 2015).

5.4.2 Analyse des spectres de 200 à 300K

5.4.2.1 Analyse des spectres à 200K

La figure 5.11 nous montre les spectres infrarouges correspondant aux expériences A et B à 200K après la sublimation de l'eau. Pour faciliter la comparaison qualitative, les deux spectres de cette figure ont été préalablement décalés de manière arbitraire en absorbance. L'allure générale du spectre est similaire pour les deux expériences et indique la présence d'un résidu organique. Nous pouvons noter qu'après la sublimation de l'eau, plus aucune matière solide n'est observée lors de l'expérience C. Ceci confirme que les réactifs utilisés, à savoir H_2O , CH_3OH , NH_3 , CH_4 ne réagissent pas thermiquement ; sans photolyse initiale aucune chimie ne se déroule dans les mélanges de glaces constitués uniquement de H_2O , CH_3OH , NH_3 et CH_4 . Aussi toutes les espèces visibles au-delà de 180 K sont issues directement ou indirectement de la photolyse initiale. Les attributions de toutes les bandes infrarouges caractéristiques du résidu à 200K sont listées dans le tableau 5.3. Sur les spectres infrarouges de la figure 5.11, nous pouvons observer les bandes caractéristiques de HCOO^- à 1351 , 1385 cm^{-1} et 1581 cm^{-1} et de l'acide formique (HCOOH) à 1686 cm^{-1} ainsi qu'une large bande de 3420 à 2750 cm^{-1} attribuée à NH_4^+ (Schutte & Khanna 2003 ; Mate et al. 2009 ; Galvez et al. 2010). La bande à 2161 cm^{-1} est attribuée à OCN^- (Demyk et al. 1998 ; Raunier et al. 2003 ; Theule et al. 2011), tandis que celles à 1007 et 3341 cm^{-1} sont attribuées à l'aminométhanol ($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$) (Bossa et al. 2009).

La présence de l'aminométhanol à 200K suggère que H_2CO ne s'est pas entièrement sublimé et qu'il a réagi, au moins en partie, avec NH_3 . L'identification de l'ion OCN^- suggère quand à elle que l'acide isocyanique (HNCO) aurait pu se former en faible quantité durant la photolyse initiale même si il n'est pas observé. En effet, la formation de OCN^- semble généralement résulter d'une réaction acide-base entre HNCO et NH_3 (Raunier et al. 2003 ; Theule et al. 2011) selon : $\text{HNCO} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{OCN}^- + \text{NH}_4^+$.

Nous pouvons remarquer la présence de deux bandes situées à 1192 et 1294 cm^{-1} que nous n'avons pas réussi à attribuer (Figure 5.11 et Tableau 5.3).

D'autre part, la figure 5.11 nous montre clairement que la quantité du résidu à 200K est plus élevée dans l'expérience A que dans l'expérience B. Cela peut s'expliquer par le fait que le mélange initial de l'expérience A ait reçu 30% plus de photons que celui de l'expérience B, produisant ainsi plus de photoproduits qui conduisent au résidu observé à 200 K (Figure 5.11).

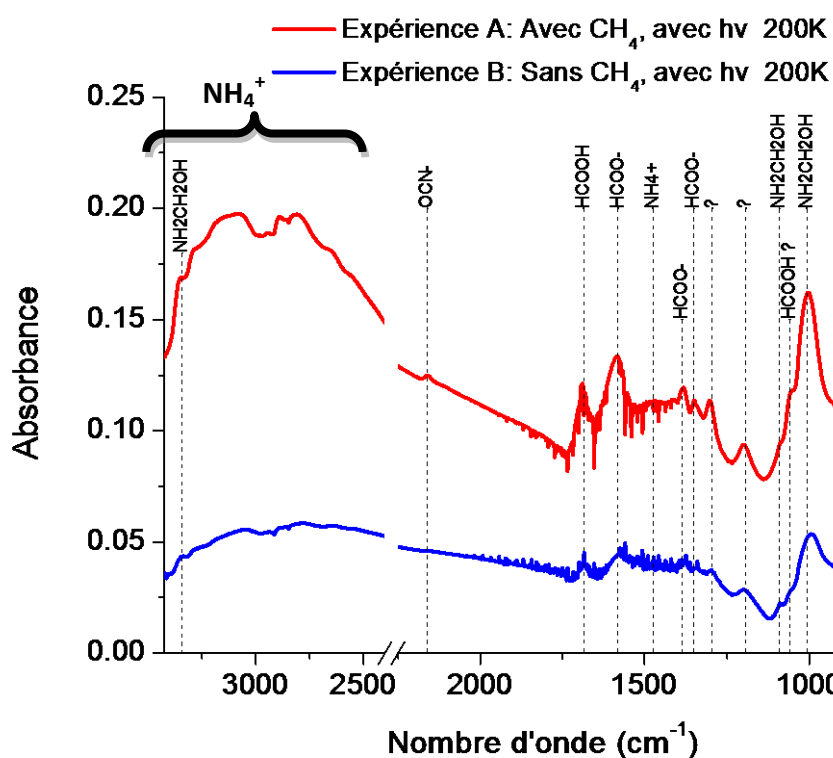


Figure 5.11 : Evolution des spectres infrarouges correspondant aux expériences A (Avec CH_4 , avec photolyse) et B (Sans CH_4 , avec photolyse) après la sublimation de l'eau, à 200K. Les spectres ont été décalés de manière arbitraire.

Position (cm ⁻¹)	Label	Expérience A Avec CH ₄ , avec photons	Expérience B Sans CH ₄ , avec photons	Références
1007	V (C-N)	NH ₂ CH ₂ OH	NH ₂ CH ₂ OH	(Bossa et al. 2009)
1058		HCOOH ?	HCOOH ?	
1090	V (C-N) + v (C-O)	NH ₂ CH ₂ OH	NH ₂ CH ₂ OH	(Bossa et al. 2009)
1192		?	?	
1294		?	?	
1351	δ_{as} (C-H)	HCOO ⁻	HCOO ⁻	(Schutte et al. 1999)
1385	δ_{as} (C-H)	HCOO ⁻	HCOO ⁻	(Schutte et al. 1999)
1475	δ_{as} (N-H)	NH ₄ ⁺	NH ₄ ⁺	(Schutte et al. 1993)
1581	V _{as} (COO ⁻)	HCOO ⁻	HCOO ⁻	(Schutte et al. 1999)
1686	V(C=O)	HCOOH	HCOOH	(Bisschop et al. 2007)
2161	V _{as} (OCN)	OCN ⁻		(Raunier et al. 2003)
3299	V(N-H)	NH ₄ ⁺	NH ₄ ⁺	(Schutte et al. 1993)
3341	V(N-H)	NH ₂ CH ₂ OH	NH ₂ CH ₂ OH	(Bossa et al. 2009)

Tableau 5.3: Attributions des bandes infrarouges caractéristiques du résidu à 200K pour les expériences A et B.

5.4.2.2 Evolution des spectres de 200 à 300K

Les figures 5.12 et 5.13 nous montre également des évolutions similaires des spectres infrarouges pour les deux expériences A et B entre 200K à 300K. Les spectres de ces figures ont été décalés en absorbance pour faciliter la lecture. Les attributions des bandes visibles à 200K présentées précédemment dans le tableau 5.3 sont reportées sur les deux figures. Rappelons que dans cette étude, l'objectif initial n'est pas de déterminer le mécanisme de formation d'un résidu mais plutôt de rechercher l'effet du méthane sur la chimie des glaces. La présence de vapeur d'eau résiduelle dans le spectromètre, visible sur les spectres de

l'expérience B entre 1300 et 1400 cm^{-1} , rend difficile la comparaison précise de l'évolution de la chimie des glaces dans cette région.

Néanmoins, entre 200 et 240 K, nous observons une diminution des bandes attribuées aux ions NH_4^+ (entre 3300 et 2700 cm^{-1}), à l'aminométhanol (3346 et 1006 cm^{-1}) et à l'acide formique (1688 cm^{-1}). Celle attribuée à OCN^- diminue également à des températures légèrement plus élevées entre 240-280K. La diminution des bandes de l'aminométhanol semble simultanée avec l'augmentation de la structure située à environ 1475 cm^{-1} (Figure 5.12). Cette diminution pourrait être due à la déshydratation de $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ en $\text{CH}_2=\text{NH}$, qui polymérise rapidement pour former l'ion protoné du triméthylènetriamine (TMTH^+ , $\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_{10}$) (Chapitre 1, partie 1.3.8.2) (Vinogradoff *et al.* 2013b). Ce dernier composé, le TMTH^+ , possède une bande à 1475 cm^{-1} (Vinogradoff *et al.* 2013b) qui semble augmenter entre 200 et 240K. Concernant cette bande à 1475 cm^{-1} , on peut noter que vers 200 K elle doit être majoritairement due à NH_4^+ alors qu'aux alentours de 280 K, c'est très vraisemblablement le TMTH^+ qui contribue majoritairement à cette bande.

Ainsi, l'évolution de la chimie des glaces est très similaire, voir identique, de 200 à 300K pour les expériences A et B.

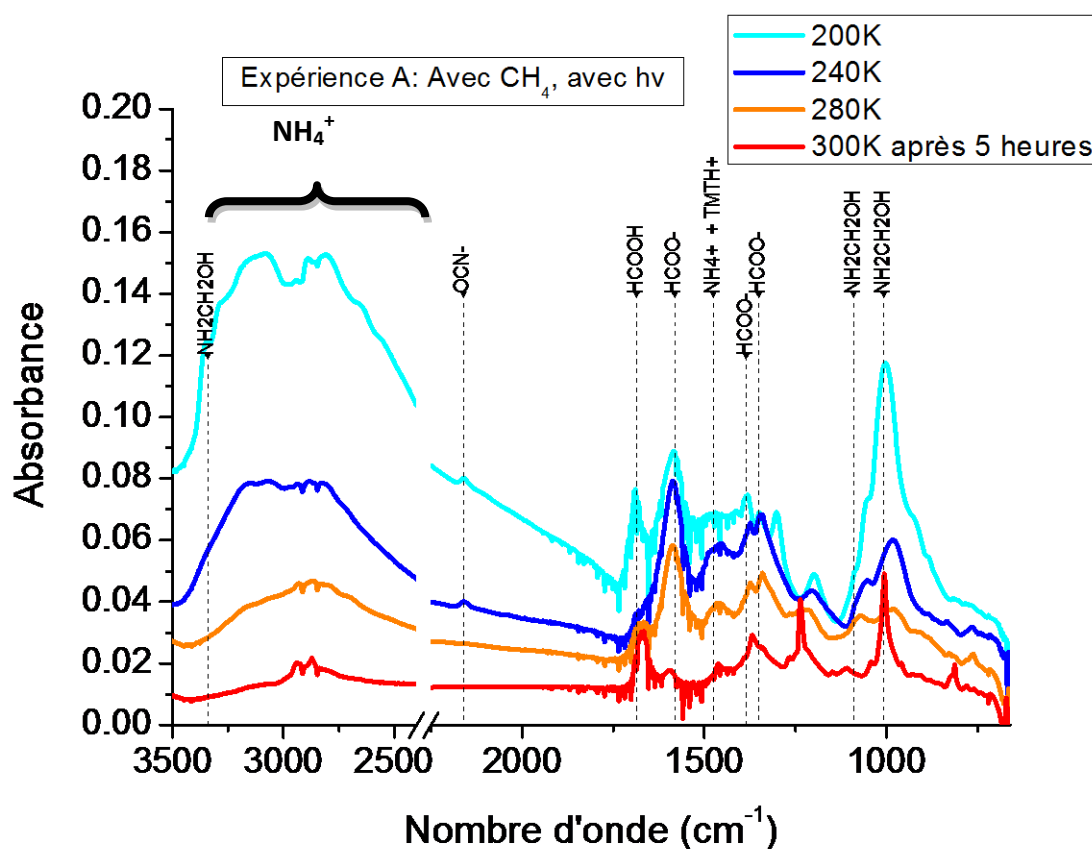


Figure 5.12 : Evolution des spectres infrarouges correspondant à l'expérience A (avec CH_4 , avec photolyse) de 200K à 300K. Les annotations sont ceux du résidu à 200K. Un offset a été ajouté aux spectres pour faciliter la lecture.

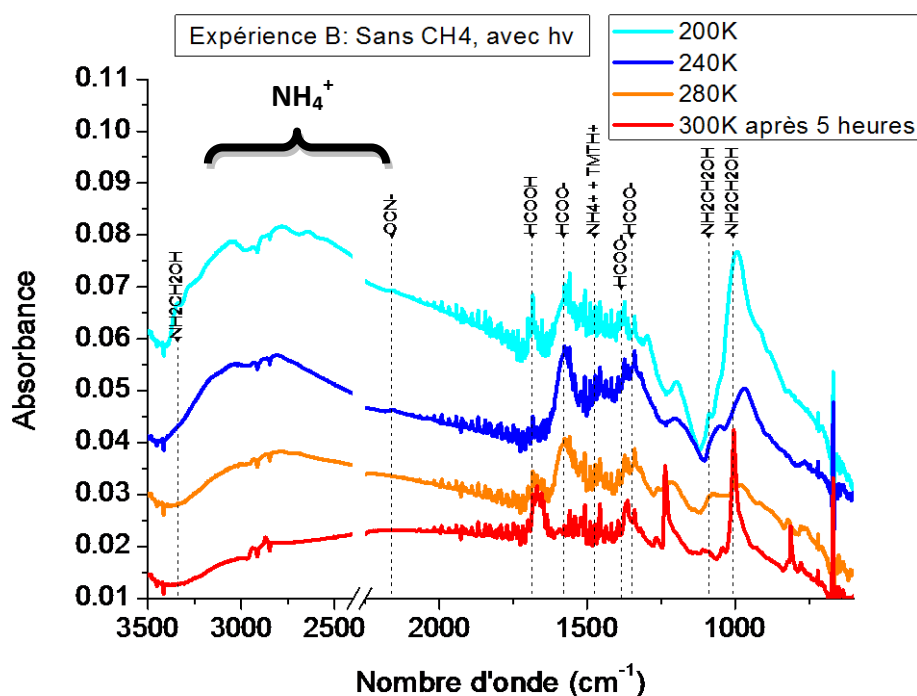


Figure 5.13 : Evolution des spectres infrarouges correspondant à l'expérience B (sans CH_4 , avec photolyse) de 200K à 300K. Les annotations sont celles du résidu à 200K. Un offset a été ajouté aux spectres pour faciliter la lecture.

5.4.3 Caractérisation du résidu à 300K

Les spectres de la figure 5.14 mettent en évidence la présence d'un résidu pour les expériences A et B à 300K. Pour plus de clarté, un offset a été ajouté à ces spectres. Ces spectres ont globalement la même allure. La seule différence est la présence d'une bande supplémentaire à 1150 cm^{-1} dans le spectre correspondant à l'expérience A. Je n'ai pas réussi à identifier un composé qui serait responsable de cette absorption. Le méthane ne semble donc pas avoir affecté le résidu à 300K. Comme à 200 K, la quantité de résidu est plus faible dans l'expérience B que dans l'expérience A. Le mélange initial de l'expérience B a reçu 30% de photons en moins, ce qui peut expliquer cet écart quantitatif.

Les spectres infrarouges obtenus à 300K sont comparés avec le spectre du HMT pur. Nous observons sur la figure 5.14 que la position des bandes du HMT semblent concorder avec certaines bandes observées sur les spectres du résidu à 300K des expériences A et B. La différence de forme de ces spectres suggère soit que le HMT dans les résidus n'a pas la même structure cristalline que quand il est pur, soit qu'il n'y a pas que du HMT qui est responsable des signatures à 1005 , 1236 , 1369 et 812 cm^{-1} . Outre le HMT, des bandes situées à 1669 cm^{-1} , 1594 cm^{-1} attribuées respectivement à un acide carboxylique (R-COOH) et à l'ion formate (HCOO^-) (Vinogradoff et al. 2013b) sont aussi présentes sur les spectres à 300K des deux expériences.

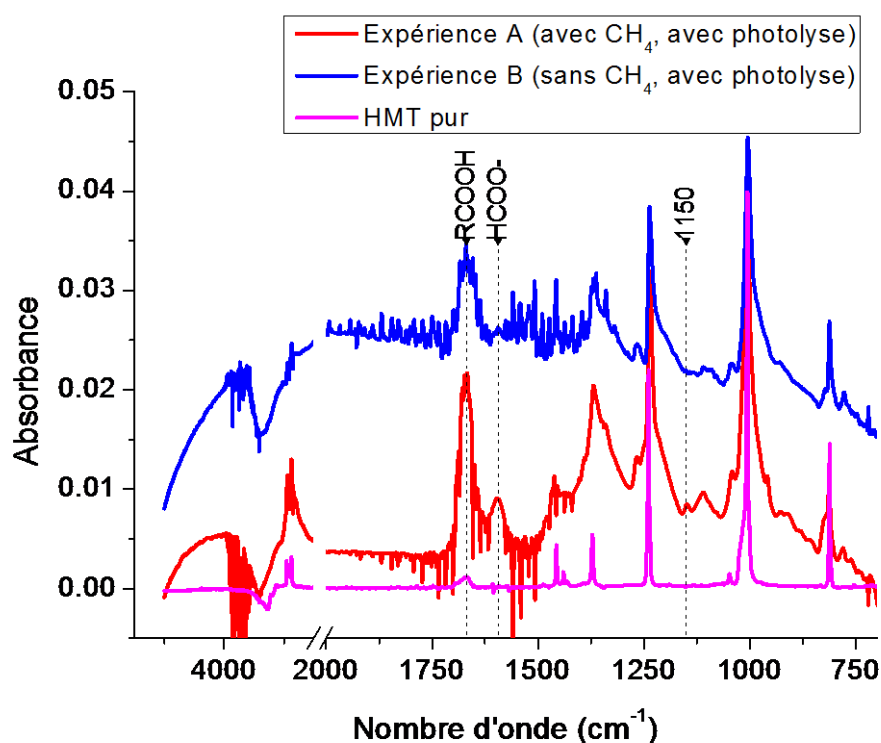


Figure 5.14 : Spectres infrarouges du résidu après photolyse et chauffage après 5 heures à 300K des mélanges des expériences A (avec CH₄, avec photolyse) en rouge et B (Sans CH₄, avec photolyse) en bleu. Ces spectres sont comparés avec celui du HMT pur en rose. Les spectres ont été décalés en absorbance.

Les figures 5.15, et 5.16 nous montrent l'évolution des bandes en infrarouge du HMT pour des températures supérieures à 300 K, tandis que les figures 5.17 et 5.18 représente la densité de colonne en fonction de la température. La densité de colonne a été obtenue en intégrant les bandes à 1235, 1005 et 813 cm⁻¹ et en utilisant les sections efficaces intégrées de 2.6×10^{-18} , 5.0×10^{-18} et 1.0×10^{-18} cm.molécule⁻¹, respectivement. Ces sections efficaces intégrées ont été mesurées par Bernstein *et al.* (1995) qui ont estimé que leurs incertitudes pouvaient atteindre un facteur 2.

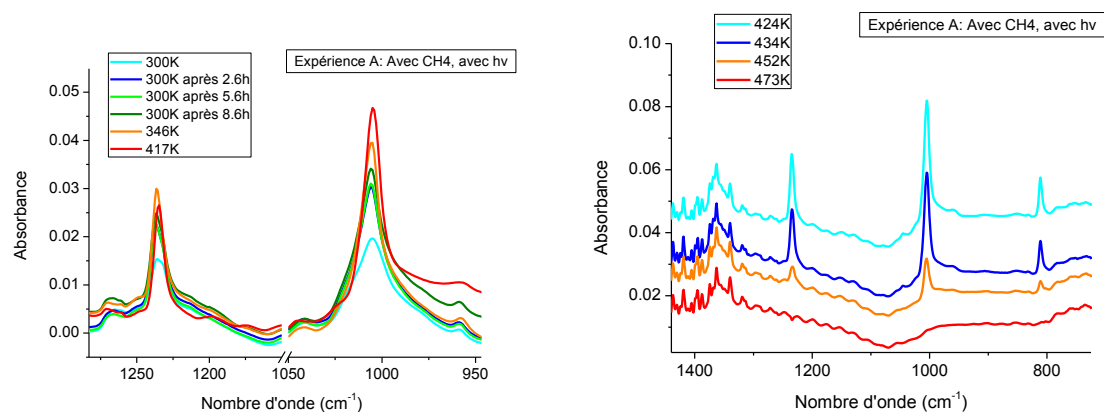


Figure 5.15 : A gauche, augmentation des principaux pics du HMT en fonction du temps (sur le palier à 300K et au dessus) et de la température pour l'expérience A ; A droite, diminution des principaux pics du HMT en fonction de la température pour l'expérience A.

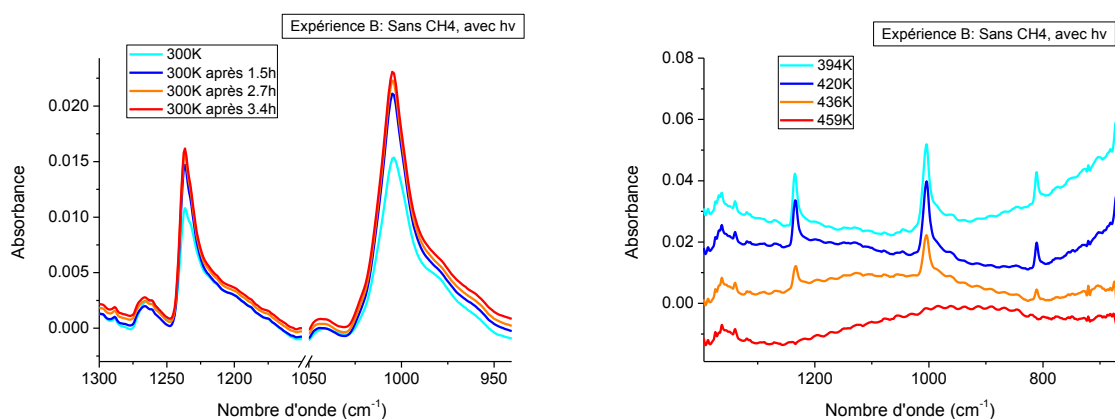


Figure 5.16 : A gauche, augmentation des principaux pics du HMT en fonction du temps (sur le palier à 300K) pour l'expérience B ; A droite, diminution des principaux pics du HMT en fonction de la température pour l'expérience B.

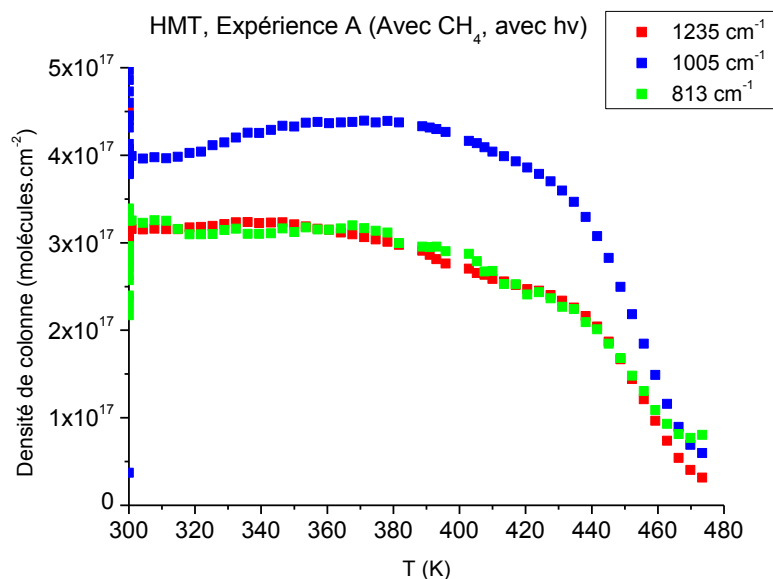


Figure 5.17 : Diminution de la densité de colonne du HMT en fonction de la température pour l'expérience A (Avec CH_4 , avec photolyse). La densité de colonne a été obtenue en intégrant les bandes à 1235 et 1005 cm^{-1} et en utilisant les sections efficaces intégrées de 5×10^{-18} et 2.6 $\text{cm} \cdot \text{molécule}^{-1}$ respectivement (Briani et al. 2013).

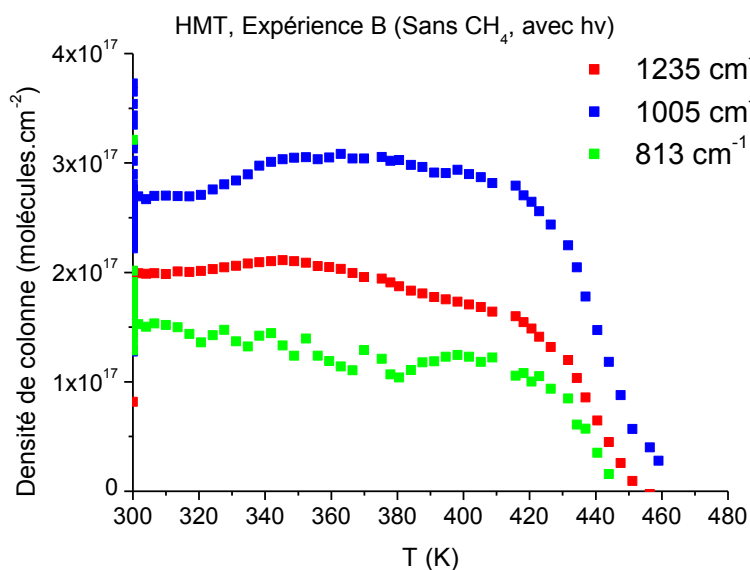


Figure 5.18 : Diminution de la densité de colonne du HMT en fonction de la température pour l'expérience B (sans CH_4 , avec photolyse). La densité de colonne a été obtenue en intégrant les bandes à 1235 et 1005 cm^{-1} et en utilisant les sections efficaces intégrées de 5×10^{-18} et $2.6 \times 10^{-18} \text{ cm} \cdot \text{molécule}^{-1}$ respectivement (Briani et al. 2013).

Pour l'expérience A, les densités de colonne obtenues grâce aux bandes 813 et 1235 cm^{-1} sont identiques et sont 20% plus petites que celles obtenues avec la bande à 1005 cm^{-1} (Figure 4.16). La bande à 1005 cm^{-1} n'est peut-être pas seulement due au HMT. En considérant la densité de colonne donnée par la bande à 1235 cm^{-1} qui est de $(3.5 \pm 0.5) \times 10^{17} \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-2}$ à 300K et connaissant la masse molaire du HMT qui est de 140 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ainsi que la surface du résidu (1 cm^2), la masse de HMT produite lors de l'expérience A est estimée à $82 \pm 12 \mu\text{g}$.

Concernant l'expérience B, la densité de colonne à 300 K obtenue grâce à la bande 813 cm^{-1} est 25% plus faible que celle obtenue grâce à la bande 1235 cm^{-1} , qui est elle-même plus petite que celle obtenue avec la bande 1005 cm^{-1} . En prenant en compte une densité de colonne moyenne de $(2.0 \pm 0.5) \times 10^{17}\text{ molécules.cm}^{-2}$ à 300K, la masse de HMT produite est estimée à $46 \pm 12\text{ }\mu\text{g}$, soit 45% de moins que celle obtenue pour l'expérience A.

Dans le HMT de formule brute $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, les atomes d'azote proviennent de NH_3 et les atomes de carbone viennent de CH_3OH (Vinogradoff et al., 2013b ; Bernstein et al., 1995). En supposant que la densité de colonne initiale de NH_3 avant et après la photolyse ne varie pas considérablement et que la densité de colonne de CH_3OH initiale est égale à celle de CH_3OH après photolyse plus celle de son principal photoproduit H_2CO , nous pouvons estimer le rendement de conversion des atomes d'azote et de carbone. Pour cela, nous avons quantifié la bande de NH_3 à 1125 cm^{-1} et la bande de CH_3OH à 1019 cm^{-1} à la fin de la photolyse en utilisant les sections efficaces intégrées de 1.63×10^{-17} et 1.07×10^{-17} respectivement (Bouilloud et al., 2015). La densité de colonne de H_2CO a déjà été quantifiée sur la figure 5.10. Les différentes densités de colonne nécessaires à la détermination des rendements de conversion des atomes d'azote et de carbone sont présentées dans le tableau 5.4. Le rapport entre la quantité d'atomes d'azote au sein du HMT à 300 K et celle déposée initialement est estimé à 58% pour l'expérience A et 29% pour l'expérience B. Le rapport entre la quantité d'atomes de carbone au sein du HMT et celle déposée initialement est estimé à 69% pour l'expérience A et 36% pour l'expérience B (Tableau 5.4). La conversion $\text{NH}_3 \rightarrow \text{HMT}$ et $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{HMT}$ de l'expérience A est 2 fois plus importante que dans l'expérience B. Munoz-Caro et Schutte (2003) ont estimé le rendement des conversions des atomes de carbones depuis le mélange initial jusqu'au HMT. Ce rendement dépend notablement de la nature et des abondances moléculaires dans le mélange initial mais aussi des conditions de photolyse. Aussi dans notre cas, les conditions de photolyse légèrement différentes entre les expériences A et B pourraient expliquer les différentes valeurs de rendement trouvées. Néanmoins, les taux de conversion que j'ai trouvés semblent relativement élevés. Dans la littérature, pour un mélange $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{OH} : \text{NH}_3$ 20 : 1 : 1 ayant reçu $0.20\text{ photons.molécule}^{-1}$, Munoz-Caro et Schutte (2003) ont la conversion des atomes de carbone à 17%. Bernstein et al. (1995) ont estimé que les conversions de $\text{NH}_3 \rightarrow \text{HMT}$ et $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{HMT}$ sont respectivement de 43% et 11% lors de la photolyse de $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{OH} : \text{CO} : \text{NH}_3$ 100 : 50 : 10 : 10.

Toutes les mesures du rendement de production du HMT ont été effectuées en utilisant les sections efficaces intégrées du HMT mesurées par Bernstein et al. (1995). Les différentes études mécanistiques de Vinogradoff et al. (2013b) et Bernstein et al. (1995) ont montré que le véritable précurseur carboné du HMT est le formaldéhyde. Dans les expériences A et B, les densités de colonne de H_2CO après la photolyse initiale sont d'environ 3.4×10^{17} et $2.4 \times 10^{17}\text{ molécules.cm}^{-2}$ (Figure 5.10 et Tableau 5.4) et celles du HMT dans le résidu à 300 K sont d'environ 3.5×10^{17} et $2.0 \times 10^{17}\text{ molécules.cm}^{-2}$ (Figures 5.15 et 5.17 et Tableau 5.4) pour les expériences A et B respectivement. Il semble donc que les densités de colonnes de H_2CO à 25K soit très similaires à celles du HMT à 300K alors

même que chaque molécule de HMT contient 6 atomes de carbone. Etant donné, qu'il est fortement probable que le H_2CO soit le seul précurseur carboné unique conduisant à la formation du HMT, la quantité de HMT dans le résidu à 300 K est très vraisemblablement fortement surestimée. Dans ce cas, les seules sections efficaces intégrées du HMT disponibles dans la littérature seraient sous-estimées. Il nous semble donc souhaitable de confirmer ou d'infirmer les sections efficaces intégrées du HMT. Une seconde hypothèse est que les bandes attribuées au HMT ne contiennent pas que du HMT.

Exp	Molécules	Bandes (cm^{-1})	Sections efficaces intégrées	Références	Densité de colonne (molécules. cm^{-2})	Rendement de conversion des atomes d'azote	Rendement de conversion des atomes de carbone
A	CH_3OH	1019	1.07×10^{-17}	(1)	2.7×10^{18}	58%	69%
	H_2CO	1717	1.60×10^{-17}	(1)	3.4×10^{17}		
	NH_3	1125	1.63×10^{-17}	(1)	2.4×10^{18}		
	HMT	1235	2.60×10^{-18}	(2)	3.50×10^{17}		
B	CH_3OH	1019	1.07×10^{-17}	(1)	3.1×10^{18}	29%	36%
	H_2CO	1717	1.60×10^{-17}	(1)	2.4×10^{17}		
	NH_3	1125	1.63×10^{-17}	(1)	2.7×10^{18}		
	HMT	1235	2.60×10^{-18}	(2)	2.0×10^{17}		

Tableau 5.4 : Densités de colonne de CH_3OH , H_2CO et NH_3 après la photolyse et densité de colonne du HMT ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) à 300K pour la détermination des rendements de conversion des atomes d'azote et de carbone des expériences A et B. Le rendement de conversion des atomes d'azote est le rapport entre 4 fois la densité de colonne du HMT et celle de NH_3 . Le rendement de conversion des atomes de carbone est le rapport entre 6 fois la densité de colonne du HMT et celle de $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{CO}$. (1) (Bouilloud et al., 2015) ; (2) (Bernstein et al., 1995).

D'autre part, en suivant l'évolution des spectres infrarouges pendant le palier à 300 K (Figure 5.16 et 5.18), nous remarquons que du HMT continue à se former pour les deux expériences A et B pendant plusieurs heures après le début du palier à 300 K. Rappelons que le palier à 300K dure 12h afin de bien pouvoir caractériser le résidu à 300K. En effet, une augmentation claire, pendant le palier à 300K, des intensités des principales bandes du HMT situées à 1005 et 1235 cm^{-1} est visible sur les spectres infrarouges des figures 5.16 et 5.18 de gauche. Cette observation illustre la cinétique de formation du HMT à 300 K qui semble se

dérouler avec un temps caractéristique de quelques heures. D'autre part, pendant le palier à 300 K et lors du chauffage à des températures supérieures à 300 K, la forme des bandes du HMT, en particulier lors de l'expérience A (Figure 5.16) semble évoluer. Ce changement pourrait être dû à un changement de la structure cristalline du HMT.

Sur les figures 5.15 et 5.17, représentant la densité de colonne en fonction de la température, la diminution du HMT débute aux alentours de 420 à 430K pour les deux expériences. Sur les spectres infrarouges (Figures 5.16 et 5.18), les principaux pics du HMT de l'expérience A et B ne disparaissent pas en même temps. En effet, pour l'expérience A, la disparition totale des pics correspondant au HMT a lieu vers 470-480 K (5.16 à droite) alors que pour l'expérience B (5.18 à droite), elle se fait aux alentours de 450 K. Cela est probablement dû à la quantité de HMT, qui est plus élevée dans l'expérience A que dans l'expérience B.

5.5 Conclusion

En étudiant les mélanges $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}/\text{NH}_3/\text{CH}_4$ 10:1:1:2 (Expérience A) et $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}/\text{NH}_3$ 10:1:1 (Expérience B) photolysés pendant 26 heures puis chauffés jusqu'à 300K puis jusqu'à 600K, nous souhaitons mettre en évidence l'influence du méthane sur la chimie des glaces. Après photolyse des deux mélanges à basse température (25K), des photoproduits comme H_2CO , CO et CO_2 sont visibles pour les deux expériences. Cependant, certaines différences sont à souligner. Des signatures spectrales à 2975 cm^{-1} et 2885 cm^{-1} attribuées à C_2H_6 , photoproduit du méthane, sont spécifiques à l'expérience A. Par la suite, nous avons montré que l'ajout du méthane dans le mélange initial n'a aucun effet notable sur les résidus obtenus à plus hautes températures. Il semblerait que le méthane ainsi que tous ses produits de photolyse ne participent pas à la chimie et subliment à des températures inférieures à 140K.

La chimie des glaces de 200 à 300K est similaire pour les expériences A et B. A 200K, les bandes caractéristiques de OCN^- , HCOO^- , HCOOH , $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ ainsi qu'une large bande attribuée à NH_4^+ sont observées dans les spectres infrarouges pour les deux expériences. A 300 K, la présence de HMT est évidente grâce à l'attribution de plusieurs bandes dans les spectres infrarouges. L'observation de l'aminométhanol à 200 K, puis la présence probable de la forme protonée de la triméthylèneamine (TMTH^+) semblent être cohérentes avec le mécanisme de synthèse du HMT (Figure 1.19, chapitre 1) proposé par Vinogradoff et al. (2013b). En effet, ces deux espèces sont des espèces intermédiaires conduisant à la formation du HMT.

La quantité de HMT produite à 300 K est estimée à $82 \pm 12\text{ }\mu\text{g}$ et à $46 \pm 12\text{ }\mu\text{g}$ lors des expériences A et B. Le rapport entre la quantité d'atomes d'azote au sein du HMT à 300 K et celle déposée initialement est estimé à 58% et 29% pour les expériences A et B respectivement. Le rapport entre la quantité d'atomes de carbone au sein du HMT et celle déposée initialement est estimé à 69% et 36% pour les expériences A et B respectivement. Le taux de conversion $\text{NH}_3 \rightarrow \text{HMT}$ et $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{HMT}$ de l'expérience A est 2 fois plus

importante que dans l'expérience B. Les raisons de cet écart pourraient provenir des conditions de photolyse et des rapports d'abondance des molécules à la fin de la photolyse. Comparés aux rapports trouvés dans la littérature, les rendements de conversion du carbone trouvés dans cette étude sont très élevés. Néanmoins, il est fortement probable que les quantités de HMT à 300 K aient été surestimées. Il est possible que les bandes attribuées uniquement au HMT puissent être aussi dues à d'autres composés ou que les sections efficaces intégrées utilisées soient trop faibles.

L'ajout de CH_4 seul ne permet donc pas d'augmenter le rapport C/N des résidus organiques produits en laboratoire. Pour augmenter le rapport C/N, il faudrait envisager d'augmenter le nombre de photons absorbés par molécule déposée afin de simuler une évolution photochimique plus longue. Pour cela, il est possible de diminuer la vitesse de dépôt du mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}/\text{NH}_3/\text{CH}_4$ 10:1:1:2 ou d'augmenter l'irradiance incidente. L'augmentation du nombre de photons par molécule permettrait d'augmenter l'abondance et/ou la diversité des photoproduits qui pourraient alors peut être participer à la chimie des glaces à des températures supérieures à 25K. De plus, la photolyse et le chauffage ont été effectués de manière consécutive. Il pourrait être intéressant d'étudier l'effet d'une photolyse ayant lieu pendant le réchauffement des glaces. D'autre part, les ajouts de CO et CO_2 qui sont observés dans la phase condensée du milieu interstellaire peuvent aussi être considérés.

6 Conclusions générales et perspectives

Pour étudier la fraction organique contenue dans les comètes, l'objectif de cette thèse est de réaliser des expérimentations en laboratoire reproduisant le plus fidèlement possible les grandes étapes de la formation des molécules organiques en phase solide à partir des molécules détectées en phase solide dans le milieu interstellaire. Dans cette thèse j'ai particulièrement étudié :

- La quantification des glaces de H_2O , CO , CO_2 , CH_3OH , NH_3 , CH_4 , HCOOH et H_2CO détectées autour des étoiles naissantes en mesurant leurs sections efficaces intégrées ;
- La caractérisation des processus de photolyse auxquelles elles sont soumises en mesurant les rendements quantiques de certaines d'entre elles à savoir CH_4 et CO_2 ;
- La nature des composés organiques qui peuvent être produits durant ces processus ; j'ai plus particulièrement étudié l'influence de l'ajout de méthane dans les mélanges de glaces classiquement étudiés dans la littérature.

Les observations infrarouges ont permis de détecter de nombreuses molécules en phase condensée autour des étoiles naissantes dont H_2O , CO , CO_2 , CH_3OH , NH_3 , CH_4 , HCOOH et H_2CO . Afin de préciser l'abondance de ces molécules, il est nécessaire de connaître leurs sections efficaces intégrées (forces de bandes) dans le domaine infrarouge. Les sections efficaces intégrées de certaines des molécules détectées dans le milieu interstellaire ont déjà été mesurées à l'état solide et à basse température. Mais parfois, pour une même bande, les valeurs peuvent être nombreuses et très différentes. Ces très fortes dispersions rendent difficile le choix d'une de ces valeurs pour estimer les abondances de ces molécules. J'ai donc mesuré de nouveau les sections efficaces intégrées de H_2O , CO , CO_2 , CH_3OH , NH_3 , CH_4 , HCOOH et H_2CO pour proposer les valeurs de sections efficaces intégrées les plus pertinentes à utiliser.

La mesure des sections efficaces d'absorption fait intervenir la masse volumique (g.cm^{-3}) et l'indice optique dans le domaine visible de la glace étudiée. La première étape de ce travail a donc été de compiler toutes les valeurs disponibles dans la littérature de ces deux grandeurs intrinsèques. La seconde étape a été de remesurer l'ensemble des sections efficaces intégrées en utilisant les valeurs de masses volumiques et d'indices optiques qui semblaient les plus appropriés. Puis nous avons comparé nos mesures avec les valeurs déjà publiées dans la littérature, sachant que les mesures que j'ai effectuées sont accompagnées d'une incertitude de 20%. Pour CO_2 , CO , CH_4 et NH_3 , les densités et les indices optiques sont bien connus par des mesures indépendantes. Il est possible de trouver dans la littérature des

valeurs ayant une différence inférieure à 20% aux sections efficaces intégrées mesurées au cours de ce travail. Ces valeurs sont donc vraisemblablement correctes si l'on prend en compte une incertitude de 20 %.

La glace d'eau que nous avons étudiée est amorphe et poreuse. La porosité n'a pas pu être quantifiée et par conséquent, nous ne connaissons pas précisément ni la densité, ni l'indice optique dans le visible. Ainsi, comme la porosité a une influence sur les sections efficaces de la glace d'eau, les valeurs que nous avons trouvées ne sont pas directement comparables avec celles qui ont déjà été déterminées sur une glace compacte. Nous recommandons d'utiliser les valeurs données par Hagen *et al.* (1981), relatives à de la glace d'eau compacte, qui sont communément employées.

Pour les glaces de CH_3OH , H_2CO et HCOOH à basses températures, les densités et les indices optiques ne sont pas connues. Nous avons donc utilisé des estimations basées soit sur les valeurs de la phase liquide, soit sur des phases cristallines. Les sections efficaces que nous avons mesurées sont différentes de celles proposées dans la littérature. Concernant CH_3OH , les sections efficaces intégrées que nous avons mesurées sont 40% plus faibles que celles disponibles dans la littérature. Dans le cas de CH_3OH , les valeurs utilisées pour la densité et l'indice ne semblent pas pouvoir être mise en cause et aucune explication convaincante n'a été trouvée pour expliquer cette différence.

Afin de préciser les valeurs des sections efficaces intégrées de l'eau, CH_3OH , H_2CO et HCOOH , un système expérimental incluant simultanément i) la mesure de l'indice optique dans le visible, ii) de la densité et iii) des spectres infrarouges est nécessaire.

En phase condensée, la dépendance en longueur d'onde des processus de photolyse est encore très largement négligée. J'ai mesuré dans deux gammes de longueurs d'onde différentes, les rendements quantiques de production de C_2H_6 , C_2H_2 lors de la photolyse de glace de CH_4 et de CO lors de celle de CO_2 . Pour cela, des films de CH_4 et de CO_2 solides ont été photolysés grâce à deux lampes différentes : 1) une lampe micro-ondes, émettant à des longueurs d'ondes supérieures à 123 nm qui correspondent à l'émission de l'hydrogène moléculaire ; 2) une lampe E-lux qui émet essentiellement à 121.6 nm correspondant à l'émission de l'hydrogène atomique. Les irradiances spectrales incidentes correspondantes aux deux lampes ont été préalablement mesurées et le nombre de photons réellement absorbés a été estimé en prenant en compte l'absorption des films solides dans le domaine VUV. Ces paramètres, irradiance spectrale incidente et nombre de photons absorbés, n'avaient que rarement été pris en compte lors des études précédentes de la photolyse d'espèces condensées.

Concernant la photolyse du méthane, les rendements quantiques de production de l'éthane sont 0.15 ± 0.04 à 121.6 nm et 0.47 ± 0.20 et dans la gamme 122-160 nm. Ces deux valeurs montrent que les rendements quantiques de photolyse en phase solide dépendent bien de la longueur d'onde. D'autre part, le rendement quantique moyen de production de

l'acétylène dans la gamme 123-160 nm est de 0.008 ± 0.004 . Le rapport de branchement des radicaux CH_3 qui conduisent à la formation de l'éthane est donc très grand par rapport à celui des radicaux CH_2 qui conduisent à la formation de C_2H_2 . Dans la gamme 122-160 nm, les rendements quantiques de production des radicaux CH_3 et CH_2 ont été estimés respectivement à 0.94 ± 0.40 et 0.016 ± 0.008 .

Concernant la photolyse du dioxyde de carbone, les rendements quantiques de production du monoxyde de carbone sont de 0.38 ± 0.11 à 121.6 nm et $0.79 \pm 0.$ et dans la gamme 122-160 nm.

Ces valeurs de rendement quantiques nous montrent que la photolyse des molécules en phase solide dépend de la longueur d'onde. Cette dépendance en longueur d'onde est primordiale et doit être considérée pour les modèles en phase condensée comme c'est classiquement fait pour les modèles photochimiques en phase gazeuse. Pour modéliser les processus photochimiques se déroulant dans les milieux astrophysiques, il est nécessaire de connaître les rendements quantiques (et les différents rapports de branchement), les sections efficaces d'absorption dans le domaine VUV et l'irradiance spectrale des photons VUV.

Afin de diminuer les incertitudes sur les rendements quantiques nous recommandons de les mesurer sur des films optiquement épais. D'autre part, les incertitudes sur les sections efficaces d'absorption dans le domaine VUV des molécules en phase condensée sont encore nombreuses ; nous recommandons donc de poursuivre leur mesure.

L'objectif final des simulations expérimentales est de prédire la nature de la matière organique cométaire en reproduisant au mieux la chimie pouvant se dérouler dans les glaces interstellaires. Les simulations en laboratoire impliquant la photolyse et le chauffage de mélanges de glaces contenant H_2O , CH_3OH et NH_3 révèlent la présence d'hexaméthylènetétramine (HMT, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) dans le résidu à 300K. D'autre part, des mesures antérieures semblent montrer que le rapport élémentaire C/N du résidu à 300K formé à partir de $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}:\text{NH}_3$ est de l'ordre de 2.5. Or les analyses in-situ de la matière organique dans les grains cométaires issus de la comète Halley ont révélé que non seulement cette matière organique est essentiellement composée de C, H, O, N mais aussi que le rapport C/N est très élevée et est d'environ 25 en moyenne. Les résidus formés en laboratoire semblent donc être beaucoup plus riche en azote que les comètes. Nous avons donc ajouté du méthane dans le mélange initial pour étudier son impact sur la chimie des glaces et éventuellement produire des analogues plus riches en carbone que ceux précédemment formés afin de tenter de reproduire les observations astronomiques. De plus, le méthane a été détecté en phase condensée dans le milieu interstellaire, mais son influence sur la chimie se déroulant dans des mélanges de glaces contenant les principales molécules interstellaires n'a été que très peu étudiée.

Afin de mettre en évidence l'influence du méthane sur la chimie des glaces, j'ai comparé les processus de photolyses et de chauffage de deux mélanges initiaux : $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}/\text{NH}_3/\text{CH}_4$ 10:1:1:2 et $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}/\text{NH}_3$ 10:1:1. Ces deux mélanges ont été photolysés pendant 26 heures puis chauffés tout d'abord jusqu'à 300K et ensuite jusqu'à 600K. Après la photolyse des deux mélanges à basse température (25K), des photoproduits comme H_2CO , CO et CO_2 sont visibles pour les deux expériences. Cependant, certaines différences sont à souligner. Des signatures spectrales à 2975 cm^{-1} et 2885 cm^{-1} attribuées au C_2H_6 n'apparaissent que lorsque le mélange initial contient du CH_4 . Lors du chauffage, le méthane et ses photoproduits semblent se sublimer à des températures inférieures à 140K. Avec ou sans CH_4 dans le mélange initial, la chimie à des températures supérieures à 200 K apparaît être très similaire et conduit à la formation du HMT à 300K.

L'ajout de CH_4 seul ne semble donc pas permettre d'augmenter le rapport C/N des résidus organiques produits en laboratoire. Pour augmenter le rapport C/N, il faudra envisager soit d'augmenter le nombre de photons absorbés par molécule déposée; soit d'ajouter d'autres sources de carbones dans le mélange initial.

7 Bibliographie

- Allamandola, L. J., et al., 1988. Photochemical And Thermal Evolution Of Interstellar Precometary Ice Analogs. *Icarus*. 76, 225-252.
- Altwegg, K., et al., 2015. 67P/Churyumov-Gerasimenko, a Jupiter family comet with a high D/H ratio. *Science*. 347, 3.
- Balsiger, H., et al., 1995. D/H And O-18/O-16 Ratio In The Hydronium Ion And In Neutral Water From In-Situ Ion Measurements In Comet Halley. *Journal of Geophysical Research-Space Physics*. 100, 5827-5834.
- Baratta, G. A., et al., 2002. A comparison of ion irradiation and UV photolysis of CH₄ and CH₃OH. *Astronomy & Astrophysics*. 384, 343-349.
- Bennett, C. J., et al., 2006. Laboratory studies on the irradiation of methane in interstellar, cometary, and solar system ices. *Astrophysical Journal*. 653, 792-811.
- Bernstein, M. P., et al., 1995. Organic-Compounds Produced by Photolysis of Realistic Interstellar and Cometary Ice Analogs Containing Methanol. *Astrophysical Journal*. 454, 327-344.
- Bisschop, S. E., et al., 2007. Infrared spectroscopy of HCOOH in interstellar ice analogues. *Astronomy & Astrophysics*. 470, 749-U143.
- Bockelee-Morvan, D., An Overview of Comet Composition. In: J. Cernicharo, R. Bachiller, Eds.), *Molecular Universe*. Cambridge Univ Press, Cambridge, 2011, pp. 261-274.
- Bockelee-Morvan, D., et al., 2004. The composition of cometary volatiles. *Comets II*. 391-423.
- Bockelee-Morvan, D., et al., 2002. Turbulent radial mixing in the solar nebula as the source of crystalline silicates in comets. Springer-Verlag Berlin, Berlin.
- Bockelee-Morvan, D., et al., 1998. Deuterated water in comet C 1996 B2 (Hyakutake) and its implications for the origin of comets. *Icarus*. 133, 147-162.
- Bockelee-Morvan, D., et al., 2000. New molecules found in comet C/1995 O1 (Hale-Bopp) - Investigating the link between cometary and interstellar material. *Astronomy & Astrophysics*. 353, 1101-1114.
- Boogert, A. C. A., et al., 2008. The c2d Spitzer spectroscopic survey of ices around low-mass young stellar objects. I. H₂O and the 5-8 μ m bands. *Astrophysical Journal*. 678, 985-1004.

- Bossa, J. B., et al., 2009. NH₂CH₂OH Thermal Formation In Interstellar Ices Contribution To The 5-8 μ M Region Toward Embedded Protostars. *Astrophysical Journal*. 707, 1524-1532.
- Bottinelli, S., et al., 2010. the c2d spitzer spectroscopic survey of ices around low-mass young stellar objects. IV. NH₃ AND CH₃OH. *Astrophysical Journal*. 718, 1100-1117.
- Bouilloud, M., et al., 2015. Bibliographic review and new measurements of the infrared band strengths of pure molecules at 25K: H₂O, CO₂, CO, CH₄, NH₃, CH₃OH, HCOOH and H₂CO. *MNRAS*. 451, 2145-2160.
- Bradley, J., et al., 2005. An astronomical 2175 angstrom feature in interplanetary dust particles. *Science*. 307, 244-247.
- Bradley, J. P., et al., 1992. Combined Infrared And Analytical Electron-Microscope Studies Of Interplanetary Dust Particles. *Astrophysical Journal*. 394, 643-651.
- Bradley, J. P., et al., 1996. Reflectance spectroscopy of interplanetary dust particles. *Meteoritics & Planetary Science*. 31, 394-402.
- Briani, G., et al., 2013. HMT production and sublimation during thermal process of cometary organic analogs. Implications for its detection with the ROSETTA instruments. *Icarus*. 226, 541-551.
- Brownlee, D., et al., 2006. Research article - Comet 81P/Wild 2 under a microscope. *Science*. 314, 1711-1716.
- Brownlee, D. E., 1995. interplanetary dust - a driver of glaciation cycles. *Nature*. 378, 558-558.
- Brunetto, R., et al., 2008. Integrated near-Infrared Band Strengths of Solid CH₄ and Its Mixtures with N₂. *Astrophysical Journal*. 686, 1480-1485.
- Caro, G. M. M., Schutte, W. A., 2003. UV-photoprocessing of interstellar ice analogs: New infrared spectroscopic results. *Astronomy & Astrophysics*. 412, 121-132.
- Caselli, P., Ceccarelli, C., 2012. Our astrochemical heritage. *Astronomy and Astrophysics Review*. 20, 68.
- Charnley, S. B., et al., 1997. Deuterated methanol in the Orion compact ridge. *Astrophysical Journal*. 482, L203-L206.
- Chen, Y. J., et al., 2014. Vacuum Ultraviolet Emission Spectrum Measurement Of A Microwave-Discharge Hydrogen-Flow Lamp In Several Configurations: Application To Photodesorption Of CO Ice. *Astrophysical Journal*. 781, 13.

- Cholette, F., et al., 2009. Infrared Spectroscopy and Optical Constants of Porous Amorphous Solid Water. *Journal of Physical Chemistry B*. 113, 4131-4140.
- Collings, M. P., et al., 2004. A laboratory survey of the thermal desorption of astrophysically relevant molecules. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*. 354, 1133-1140.
- Comeford, J. J., Gould, J. H., 1960. Infrared Spectra Of Solid Hydrocarbons At Very Low Temperatures. *Journal of Molecular Spectroscopy*. 5, 474-481.
- Cottin, H., et al., 1999. Cometary organic chemistry: a review from observations, numerical and experimental simulations. *Planetary and Space Science*. 47, 1141-1162.
- Cottin, H., et al., 2001. Production of hexamethylenetetramine in photolyzed and irradiated interstellar cometary ice analogs. *Astrophysical Journal*. 561, L139-L142.
- Cottin, H., et al., 2003. Photodestruction of relevant interstellar molecules in ice mixtures. *Astrophysical Journal*. 590, 874-881.
- Crovisier, J., et al., 2000. The thermal infrared spectra of comets Hale-Bopp and 103P/Hartley 2 observed with the Infrared Space Observatory. *Astronomical Soc Pacific, San Francisco*.
- Cruz-Diaz, G. A., et al., 2014. Vacuum-UV spectroscopy of interstellar ice analogs Absorption cross-sections of nonpolar ice molecules. *Astronomy & Astrophysics*. 562.
- Danger, G., et al., 2013. Characterization of laboratory analogs of interstellar/cometary organic residues using very high resolution mass spectrometry. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*. 118, 184-201.
- Dartois, E., 2005. The ice survey opportunity of ISO. *Space Science Reviews*. 119, 293-310.
- Dartois, E., et al., 2005. Spitzer's large CO₂ ice detection toward the L723 class 0 object. *Astronomy & Astrophysics*. 444, L57-L60.
- Davis, D., Braun, W., 1968. Intense Vacuum Ultraviolet Atomic Line Sources. *Applied Optics*. 7, 2071.
- de Barros, A. L. F., et al., 2011. Cosmic ray impact on astrophysical ices: laboratory studies on heavy ion irradiation of methane. *Astronomy & Astrophysics*. 531, 9.
- Demyk, K., et al., 1998. Laboratory identification of the 4.62 μ m solid state absorption band in the ISO-SWS spectrum of RAFGL 7009S. *Astronomy & Astrophysics*. 339, 553-560.

- Despois, D., Cottin, H., Comets: Potential sources of prebiotic molecules for the early Earth. In: M. Gargaud, et al., Eds.), Lectures in Astrobiology, Vol 1. Springer-Verlag Berlin, Berlin, 2005, pp. 289-352.
- Dhendecourt, L. B., Allamandola, L. J., 1986. Time-Dependent Chemistry in Dense Molecular Clouds .3. Infrared Band Cross-Sections of Molecules in the Solid-State at 10-K. Astronomy & Astrophysics Supplement Series. 64, 453-467.
- Dobrica, E., 2010. Micrométéorites concordia: des neiges antactiques aux glaces cométaires. Thèse.
- Eberhardt, P., et al., 1995. THE D/H AND O-18/O-16 Ratios In Water From Comet P/Halley. Astronomy & Astrophysics. 302, 301-316.
- Ehrenfreund, P., et al., 2004. From interstellar material to cometary particles and molecules. Comets II. 115-133.
- Es sebbar, E. T., et al., 2015. Optimization of solar simulator for planetary photochemical studies. The Astrophysical Journal. 218.
- Fomenkova, M. N., 1999. On the organic refractory component of cometary dust. Space Science Reviews. 90, 109-114.
- Fomenkova, M. N., et al., 1994. Carbonaceous Components In The Comet Halley Dust. Geochimica Et Cosmochimica Acta. 58, 4503-4512.
- Fraser, H. J., et al., 2004. Using laboratory studies of CO-H₂O ices to understand the non-detection of a 2152 cm⁻¹ (4.647 μ m) band in the spectra of interstellar ices. Monthly Notices of the Royal Astronomical Society. 353, 59-68.
- Fray, N., Schmitt, B., 2009. Sublimation of ices of astrophysical interest: A bibliographic review. Planetary and Space Science. 57, 2053-2080.
- Frisch, P. C., Slavin, J. D., 2003. The chemical composition and gas-to-dust mass ratio of nearby interstellar matter. Astrophysical Journal. 594, 844-858.
- Fulvio, D., et al., 2014. A straightforward method for Vacuum-Ultraviolet flux measurements: The case of the hydrogen discharge lamp and implications for solid-phase actinometry. Applied Physics Letters. 105.
- Galvez, O., et al., 2010. Ammonium And Formate Ions In Interstellar Ice Analogs. Astrophysical Journal. 724, 539-545.
- Gans, B., et al., 2011. Photolysis of methane revisited at 121.6 nm and at 118.2 nm: quantum yields of the primary products, measured by mass spectrometry. Physical Chemistry Chemical Physics. 13, 8140-8152.

- Gans, B., et al., 2013. Impact of a new wavelength-dependent representation of methane photolysis branching ratios on the modeling of Titan's atmospheric photochemistry. *Icarus*. 223, 330-343.
- Gerakines, P. A., et al., 1996. Ultraviolet processing of interstellar ice analogs .1. Pure ices. *Astronomy and Astrophysics*. 312, 289-305.
- Gerakines, P. A., et al., 2005. The strengths of near-infrared absorption features relevant to interstellar and planetary ices. *Astrophysical Journal*. 620, 1140-1150.
- Gerakines, P. A., et al., 2000. Carbonic acid production in H₂O : CO₂ ices - UV photolysis vs. proton bombardment. *Astronomy & Astrophysics*. 357, 793-800.
- Gibb, E. L., et al., 2000. An inventory of interstellar ices toward the embedded protostar W33A. *Astrophysical Journal*. 536, 347-356.
- Gibb, E. L., et al., 2004. Interstellar ice: The Infrared Space Observatory legacy. *Astrophysical Journal Supplement Series*. 151, 35-73.
- Gillett, F. C., Forrest, W. J., 1973. Spectra Of Becklin-Neugebauer Point Source And Kleinmann-Low Nebula From 2.8 To 13.5 Microns. *Astrophysical Journal*. 179, 483-491.
- Gredel, R., et al., 1987. The C/Co Ratio in Dense Interstellar Clouds. *Astrophysical Journal*. 323, L137-L139.
- Gredel, R., et al., 1989. Cosmic-Ray Induced Photodissociation and Photoionization Rates of Interstellar-Molecules. *Astrophysical Journal*. 347, 289-293.
- Greenberg, J. M., 1998. Making a comet nucleus. *Astronomy & Astrophysics*. 330, 375-380.
- Greenberg, J. M., What are comets made of ? A model based on interstellar dust. In: L. L. Wilkening, (Ed.), *Comets*. University of Arizona Press, 1982, pp. 131-163.
- Groth, W., 1937. Photochemical examinations in the Schumann-ultraviolet Nr 3 (The further development of the low voltage xenon lamp - Quantum yields of photochemical gas reactions in the wave length area below 1500 angstrom). *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-Abteilung B-Chemie Der Elementarprozesse Aufbau Der Materie*. 37, 307-314.
- Hagen, W., et al., 1981. The Infrared-Spectra of Amorphous Solid Water and Ice Ic between 10-K and 140-K. *Chemical Physics*. 56, 367-379.

- Hanner, M. S., Bradley, J. P., 2004. Composition and mineralogy of cometary dust. *Comets II*. 555-564.
- Hebrard, E., et al., 2006. Photochemical kinetics uncertainties in modeling Titan's atmosphere: A review. *Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews*. 7, 211-230.
- Herbst, E., 2014. Three milieux for interstellar chemistry: gas, dust, and ice. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 16, 3344-3359.
- Herbst, E., van Dishoeck, E. F., Complex Organic Interstellar Molecules. In: R. Blandford, et al., Eds.), *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, Vol 47. Annual Reviews, Palo Alto, 2009, pp. 427-480.
- Hsieh, H. H., 2009. The Hawaii trails project: comet-hunting in the main asteroid belt. *Astronomy & Astrophysics*. 505, 1297-U398.
- Hudgins, D. M., et al., 1993. Midinfrared and Far-Infrared Spectroscopy of Ices - Optical-Constants and Integrated Absorbances. *Astrophysical Journal Supplement Series*. 86, 713-870.
- Huebner, W. F., et al., 1987. Polyoxymethylene In Comet Halley. *Astrophysical Journal*. 320, L149-L152.
- Jessberger, E. K., et al., 1988. Aspects Of The Major Element Composition Of Halley Dust. *Nature*. 332, 691-695.
- Kaiser, R. I., Roessler, K., 1998. Theoretical and laboratory studies on the interaction of cosmic-ray particles with interstellar ices. III. Superthermal chemistry-induced formation of hydrocarbon molecules in solid methane (CH₄), ethylene (C₂H₄), and acetylene (C₂H₂). *Astrophysical Journal*. 503, 959-975.
- Keller, L. P., et al., 2004. The nature of molecular cloud material in interplanetary dust. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*. 68, 2577-2589.
- Keller, L. P., et al., 1992. An Interplanetary Dust Particle With Links To Ci Chondrites. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*. 56, 1409-1412.
- Kerkhof, O., et al., 1999. The infrared band strengths of CH₃OH, NH₃ and CH₄ in laboratory simulations of astrophysical ice mixtures. *Astronomy & Astrophysics*. 346, 990-994.
- Kissel, J., et al., 1986. composition of comet halley dust particles from giotto observations. *Nature*. 321, 336-337.
- Kissel, J., Krueger, F. R., 1987. The Organic-Component In Dust From Comet Halley As Measured By The Puma Mass-Spectrometer On Board Vega-1. *Nature*. 326, 755-760.

- Knez, C., et al., 2012. Laboratory Ir Studies And Astrophysical Implications Of C₂H₂-Containing Binary Ices. *Astrophysical Journal*. 748, 10.
- Le Roy, L., et al., 2012. On the prospective detection of polyoxymethylene in comet 67P/Churyumov-Gerasimenko with the COSIMA instrument onboard Rosetta. *Planetary and Space Science*. 65, 83-92.
- Lecuyer, C., et al., 1998. The hydrogen isotope composition of seawater and the global water cycle. *Chemical Geology*. 145, 249-261.
- Love, S. G., Brownlee, D. E., 1993. A Direct Measurement Of The Terrestrial Mass Accretion Rate Of Cosmic Dust. *Science*. 262, 550-553.
- Lu, H. C., et al., 2008. Absorption spectra in the vacuum ultraviolet region of small molecules in condensed phases. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 71, 1485-1491.
- Mason, N. J., et al., 2006. VUV spectroscopy and photo-processing of astrochemical ices: an experimental study. *Faraday Discussions*. 133, 311-329.
- Mate, B., et al., 2009. Infrared Spectra and Thermodynamic Properties of CO₂/Methanol Ices. *Astrophysical Journal*. 690, 486-495.
- Meier, R., et al., 1998. A determination of the HDO/H₂O ratio in comet C/1995 O1 (Hale-Bopp). *Science*. 279, 842-844.
- Messenger, S., 2000. Identification of molecular-cloud material in interplanetary dust particles. *Nature*. 404, 968-971.
- Monier, R. (Ed.) 2006. *Les étoiles et le milieu interstellaire: introduction à l'astrophysique*. Paris.
- Moore, M. H., Hudson, R. L., 1998. Infrared study of ion-irradiated water-ice mixtures with hydrocarbons relevant to comets. *Icarus*. 135, 518-527.
- Moore, M. H., et al., 2001. Mid- and far-infrared spectroscopic studies of the influence of temperature, ultraviolet photolysis and ion irradiation on cosmic-type ices. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 57, 843-858.
- Moore, M. H., Hudson, R. L., 2003. Infrared study of ion-irradiated N₂-dominated ices relevant to Triton and Pluto: formation of HCN and HNC. *Icarus*. 161, 486-500.
- Morbidelli, A., 2008. *Comets and their reservoirs: Current dynamics and primordial evolution*. Springer-Verlag Berlin, Berlin.
- Mulas, G., et al., 1998. Profile of CH₄ IR bands in ice mixtures. *Astronomy & Astrophysics*. 333, 1025-1033.

- Mumma, M. J., Charnley, S. B., The Chemical Composition of Comets-Emerging Taxonomies and Natal Heritage. In: S. M. Faber, E. VanDishoeck, Eds.), Annual Review of Astronomy and Astrophysics, Vol 49. Annual Reviews, Palo Alto, 2011, pp. 471-524.
- Nier, A. O., Schlutter, D. J., 1993. The Thermal History Of Interplanetary Dust Particles Collected In The Earths Stratosphere. *Meteoritics*. 28, 675-681.
- Noble, J. A., et al., 2012. The desorption of H₂CO from interstellar grains analogues. *Astronomy & Astrophysics*. 543, 9.
- Oberg, K., Complex processes in simple ices: Laboratory and observational studies of gas-grain interactions during star formation. Thèse : Université de Leiden: 2009.
- Oberg, K. I., et al., 2008. The c2d Spitzer spectroscopic survey of ices around low-mass young stellar objects. III. CH₄. *Astrophysical Journal*. 678, 1032-1041.
- Oberg, K. I., et al., 2011. The Spitzer Ice Legacy: Ice Evolution from Cores to Protostars. *Astrophysical Journal*. 740.
- Oberg, K. I. R., et al., 2010. The Effect of H₂O on Ice Photochemistry. *Astrophysical Journal*. 718, 832-840.
- Okabe, H., 1923. Photochemistry of small molecules. Wiley-interscience. 107.
- Okabe, H., 1964. Intense Resonance Line Sources For Photochemical Work In Vacuum Ultraviolet Region. *Journal of the Optical Society of America*. 54, 478-&.
- Oro, J., 1961. Comets And Formation Of Biochemical Compounds On Primitive Earth. *Nature*. 190, 389.
- Palumbo, M. E., et al., 1999. Ion irradiation effects on frozen methanol (CH₃OH). *Astronomy & Astrophysics*. 342, 551-562.
- Pearl, J., et al., 1991. Optical-Constants Of Solid Methane And Ethane From 10,000 To 450 Cm⁻¹. *Journal of Geophysical Research-Planets*. 96, 17477-17482.
- Pontoppidan, K. M., et al., 2008. The c2d Spitzer spectroscopic survey of ices around low-mass young stellar objects. II. CO₂. *Astrophysical Journal*. 678, 1005-1031.
- Prasad, S. S., Tarafdar, S. P., 1983. Uv-Radiation Field inside Dense Clouds - Its Possible Existence and Chemical Implications. *Astrophysical Journal*. 267, 603-609.
- Raunier, S., et al., 2003. Reactivity of HNCO with NH₃ at low temperature monitored by FTIR spectroscopy: formation of NH₄+OCN. *Chemical Physics Letters*. 368, 594-600.

- Romanzin, C., et al., 2010. Combined experimental and theoretical studies on methane photolysis at 121.6 and 248 nm-implications on a program of laboratory simulations of Titan's atmosphere. *Planetary and Space Science*. 58, 1748-1757.
- Roux, J. A., et al., 1980. IR optical properties of thin H₂O, NH₃ and CO₂ cryofilms.
- Schutte, W. A., et al., 1993. An Experimental-Study of the Organic-Molecules Produced in Cometary and Interstellar Ice Analogs by Thermal Formaldehyde Reactions. *Icarus*. 104, 118-137.
- Schutte, W. A., et al., 1999. Weak ice absorption features at 7.24 and 7.41 μ m in the spectrum of the obscured young stellar object W 33A. *Astronomy & Astrophysics*. 343, 966-976.
- Schutte, W. A., Khanna, R. K., 2003. Origin of the 6.85 μ m band near young stellar objects: The ammonium ion (NH₄⁺) revisited. *Astronomy & Astrophysics*. 398, 1049-1062.
- Shen, C. J., et al., 2004. Cosmic ray induced explosive chemical desorption in dense clouds. *Astronomy & Astrophysics*. 415, 203-215.
- Smith, M. A. H., et al., 1985. *Molecular Spectroscopy: Modern Research*. London: Academic Press. 3.
- Sunshine, J. M., et al., 2006. Exposed water ice deposits on the surface of comet 9P/Tempel 1. *Science*. 311, 1453-1455.
- Teolis, B. D., et al., 2007. Low density solid ozone. *Journal of Chemical Physics*. 127, 9.
- Theule, P., et al., 2011. Kinetics of the OCN- and HOCN formation from the HNCO + H₂O thermal reaction in interstellar ice analogs. *Astronomy & Astrophysics*. 530, 8.
- Thomas, K. L., et al., 1992. High-Carbon Abundances In Idps - Hydrated Particles From Cometary Sources. *Meteoritics*. 27, 296-297.
- Thomas, N., 2009. The nuclei of Jupiter family comets: A critical review of our present knowledge. *Planetary and Space Science*. 57, 1106-1117.
- Tielens, A., Hagen, W., 1982. Model-Calculations Of The Molecular Composition Of Inter-Stellar Grain Mantles. *Astronomy & Astrophysics*. 114, 245-260.
- Tielens, A., et al., 1983. Interstellar Ice. *Journal of Physical Chemistry*. 87, 4220-4229.
- van Dishoeck, E. F., et al., 2013. Interstellar Water Chemistry: From Laboratory to Observations. *Chemical Reviews*. 113, 9043-9085.
- Vinogradoff, V., et al., 2011a. New insight into the formation of hexamethylenetetramine (HMT) in interstellar and cometary ice analogs. *Astronomy & Astrophysics*. 530.

- Vinogradoff, V., et al., 2012. Formaldehyde and methylamine reactivity in interstellar ice analogues as a source of molecular complexity at low temperature. *Astronomy & Astrophysics*. 549.
- Vinogradoff, V., et al., 2013a, Thermal Evolution Of Interstellar Ice Analogues Containing Formaldehyde. In: C. Stehle, et al., Eds.), Ecla: European Conference on Laboratory Astrophysics, pp. 337-341.
- Vinogradoff, V., et al., 2013b. Importance of thermal reactivity for hexamethylenetetramine formation from simulated interstellar ices. *Astronomy & Astrophysics*. 551.
- Vinogradoff, V., et al., 2011b. The mechanism of hexamethylenetetramine (HMT) formation in the solid state at low temperature. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 14, 12309-12320.
- Warneck, P., 1962. A Microwave-Powered Hydrogen Lamp for Vacuum Ultraviolet Photochemical Research. *Applied Optics*. 1, 721-726.
- Wolman, Y., et al., 1971. Formaldehyde And Ammonia As Precursors To Prebiotic Amino Acids. *Science*. 174, 1039-&.
- Wood, B. E., Roux, J. A., 1982. Infrared Optical-Properties of Thin H₂O, NH₃, and CO₂ Cryofilms. *Journal of the Optical Society of America*. 72, 720-728.
- Wooden, D. H., et al., 2004. Composition and evolution of interstellar clouds. *Comets II*. 33-66.
- Wu, Y. J., et al., 2012. Spectra And Photolysis Of Pure Nitrogen And Methane Dispersed In Solid Nitrogen With Vacuum-Ultraviolet Light. *Astrophysical Journal*. 746, 11.
- Yamada, H., Person, W. B., 1964. Absolute Infrared Intensities of Fundamental Absorption Bands in Solid CO₂ + N₂O. *Journal of Chemical Physics*. 41, 2478.

8 Annexes

8.1 ANNEXE 1 : Quelques définitions de l'IUPAC (International Union of Pure and applied Chemistry) concernant les grandeurs utilisées en photochimie.

Dans la littérature, l'usage est d'utiliser le mot « flux » pour un grand nombre de grandeurs différentes. Nous avons choisi d'utiliser dans ce manuscrit le vocabulaire recommandé par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied CHemistry). Ces définitions sont consultables sur le « Gold Book » de l'IUPAC à l'adresse suivante : <http://goldbook.iupac.org>.

Irradiance (en photons.cm⁻².s⁻¹) :

C'est le nombre de photons incidents, provenant de toutes les directions du demi espace, par unité de temps, sur un élément de surface divisé par la surface de cet élément. C'est aussi l'intégrale sur les longueurs d'onde de l'irradiance spectrale.

"Number of photons (quanta of radiation) per time interval (photon flux), incident from all upward directions on a small element of surface containing the point under consideration divided by the area of the element. SI unit is m⁻².s⁻¹."

Irradiance spectrale (en photons.cm⁻².s⁻¹.nm⁻¹ ou photons. s⁻¹.cm⁻³) :

C'est l'irradiance pour une longueur d'onde donnée, par unité de longueur d'onde. Cette grandeur dépend donc de la longueur d'onde et il s'agit donc d'un spectre.

« The photon irradiance, at wavelength λ , per unit wavelength interval. The SI unit is s⁻¹.m⁻³), but a commonly used unit is photons.m⁻².s⁻¹.nm⁻¹."

Flux (en photons.s⁻¹) :

C'est le nombre de photons par unités de temps reçu ou émis par une surface. Connaissant l'irradiance, il suffit d'intégrer cette dernière sur une surface pour trouver le flux.

"Number of photons per time interval. SI unit is s⁻¹."

Fluence (photons.cm⁻²) :

C'est la quantité de photons incidents arrivant de toutes les directions sur une surface, divisée par la surface considérée et intégrée dans le temps. Il s'agit ici de l'intégrale temporelle de l'irradiance.

"Amount of photons (quanta of radiation) incident on a small sphere from all directions, divided by the cross-sectional area of that sphere and integrated over time. Photons per surface area (photons.m⁻²). SI unit is m⁻²."

8.2 Annexe 2 : Description du spectromètre VUV

Pour la mesure du spectre d'émission VUV de la lampe, nous avons à notre disposition un spectromètre fonctionnant dans l'ultraviolet du vide (VUV). Celui-ci est commercialisé par HORIBA et est livré à l'origine avec une lampe à deutérium. C'est à la place de cette source de lumière que nous montons la lampe dont on veut étudier le spectre.

Le spectromètre VUV contient différents éléments représentés sur la figure A2.1 et en particulier un monochromateur à réseau sphérique H₂O-UVL (1200 traits/mm), de 200 mm de focale, couvrant la gamme de 100 à 300 nm, et deux chambres de reprise optique : la première chambre focalise la lumière sur la fente d'entrée du monochromateur et la seconde focalise le faisceau monochromatique sur le détecteur. La largeur des fentes d'entrée et de sortie est réglable. Nous avons travaillé avec des fentes d'entrée et de sortie réglées à 0.5 mm sur les verniers, ce qui correspond à une largeur réelle des fentes de 100 μ m, donc à une résolution spectrale de 0,15 nm d'après des tests effectués par le fabricant.

Le détecteur est un photomultiplicateur (PM) Hamamatsu R8486 dont la tension d'alimentation est fixée à 300V. L'ensemble est piloté par le logiciel SynerJY.

Les mesures ont été réalisées sur une gamme de longueur d'onde allant de 110 à 180 nm avec un incrément de 0.06 nm et un temps d'intégration par point de 0.05 s. Dans ces conditions, la durée d'acquisition d'un spectre est d'environ 1 minute.

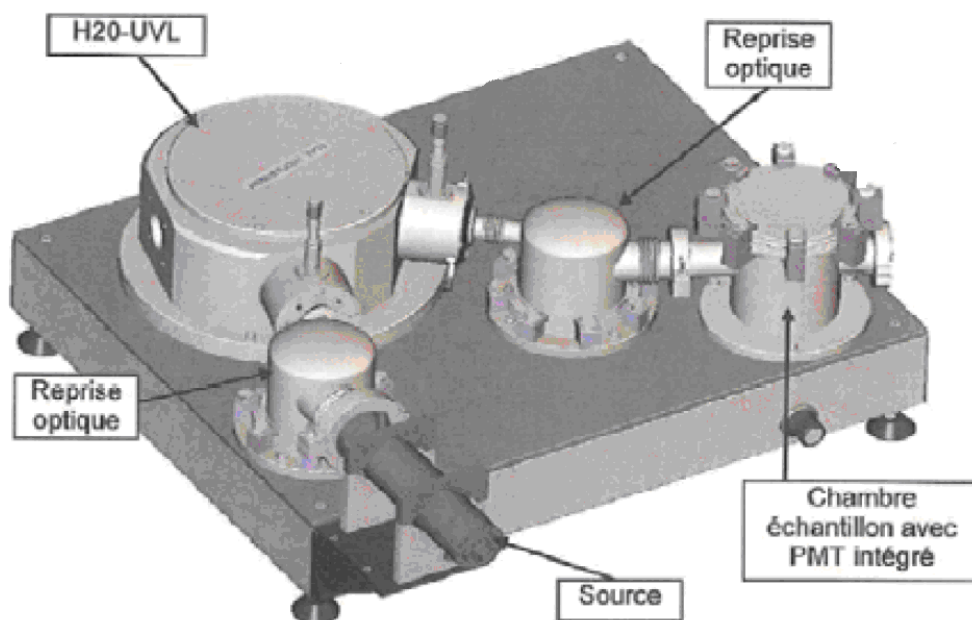


Figure A2.1 : Schéma simplifié du spectromètre VUV.

Les spectres VUV obtenus présentent l'intensité de l'émission de photons en ampère (intensité délivrée par le PM) en fonction de la longueur d'onde en nanomètres. Le spectre

acquis par le logiciel synerJY n'est pas le spectre réel d'émission de la lampe. En effet, la photocathode, composante du photomultiplicateur n'a pas la même sensibilité en fonction de la longueur d'onde comme le montre la figure A2.2 et la réflexion du réseau dépend aussi de la longueur d'onde (Figure A2.3).

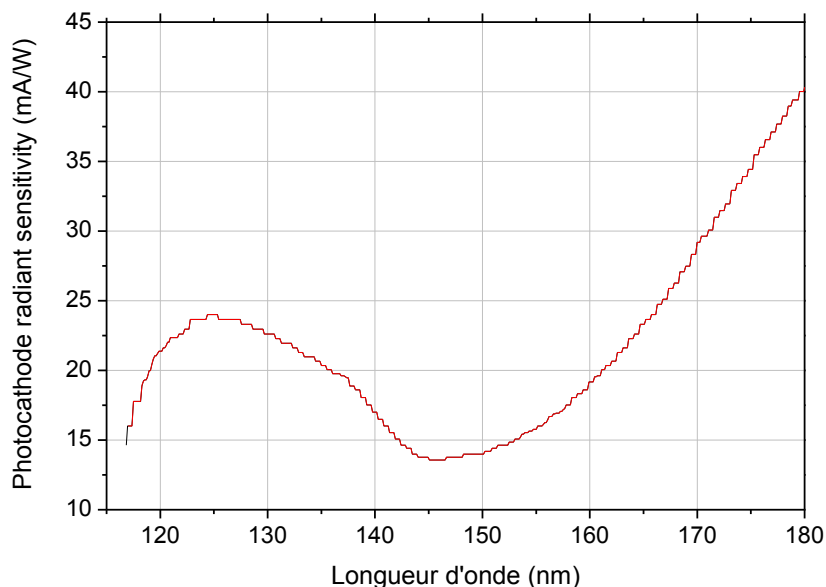


Figure A2.2 : Sensibilité de la photocathode (composante du photomultiplicateur) en fonction de la longueur d'onde.

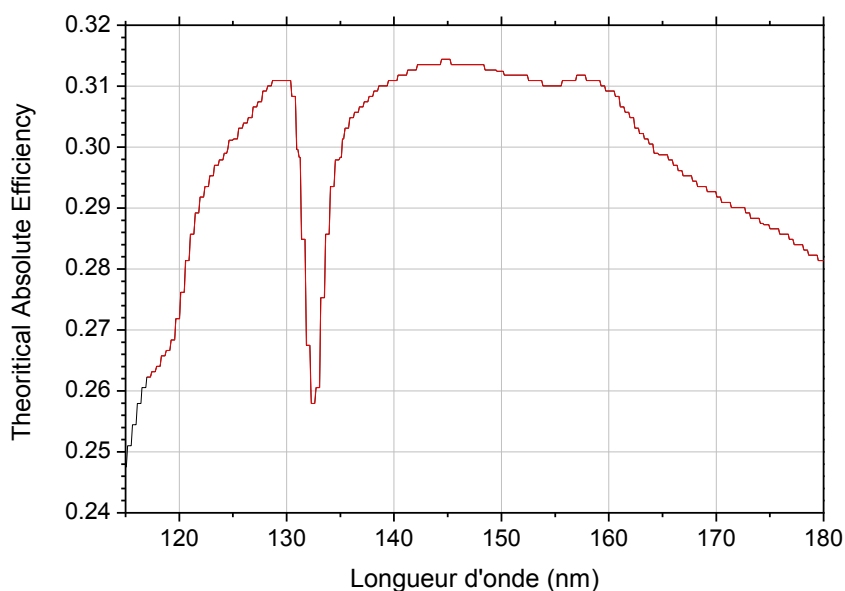


Figure A2.3 : Efficacité de la réflexion du réseau en fonction de la longueur d'onde.

Pour obtenir le spectre réel d'émission de la lampe, il faut corriger le spectre acquis par le produit des fonctions du réseau et du photomultiplicateur qui constituent à elles deux la

fonction du spectromètre. Après une analyse dimensionnelle, la formule ci-après permet d'obtenir le spectre réel:

$$\text{spectre réel} = \frac{\text{spectre acquis}}{\text{fonction du spectromètre}}.$$

La figure A2.4 présente le produit de ces deux fonctions.

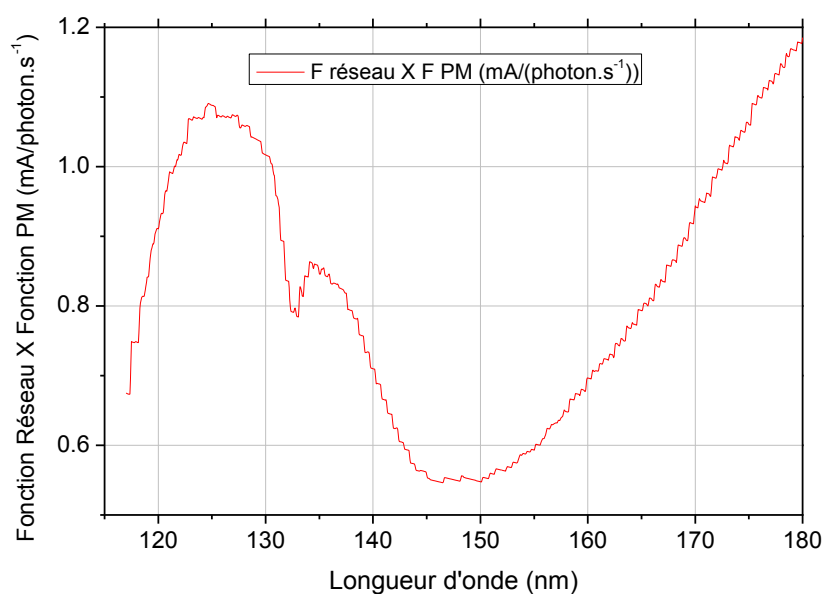


Figure A2.4: Produit de la fonction du réseau et de celle du photomultiplicateur en fonction de la longueur d'onde normalisé à 1 à 121.6 nm.

La figure A2.5 présente le spectre d'émission de la lampe micro-ondes surmontée d'une lentille en MgF_2 , utilisée dans le chapitre 5, avant et après la correction. Nous remarquons que cette correction fait augmenter l'émission de l'hydrogène moléculaire dont la bande ayant l'intensité la plus intense est autour de 160.9 nm d'environ 28%.

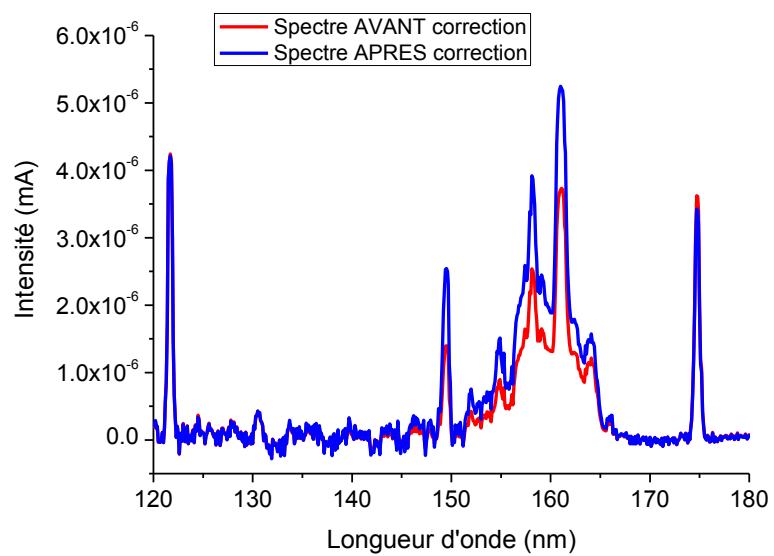


Figure A2.5: Spectres d'émission de la lampe micro-ondes surmontée d'une lentille en MgF_2 avant (en rouge) et après (en bleu) la correction de la fonction du spectromètre.

8.3 Annexe 3 : Transmissions des fenêtres en CaF_2 et MgF_2

Les fenêtres à faces parallèles en MgF_2 et CaF_2 sont utilisées pour isoler le gaz contenu dans la lampe de l'enceinte dans laquelle se déroulent les expérimentations. Les figures A3.1 et A3.2 présentent leurs courbes de transmission respectivement pour le CaF_2 et le MgF_2 . Ces données proviennent du fabricant CRYSTRAN et sont disponibles sur <http://www.crystran.co.uk>.

Nous remarquerons en particulier que le CaF_2 possède une transmission quasiment nulle pour des longueurs inférieures à 123 nm. L'utilisation de ce matériau permettra donc de bloquer la raie d'émission Lyman α de l'hydrogène atomique à 121,6 nm. Par contre le MgF_2 transmet toutes les longueurs d'ondes de 120 à 180 nm, la gamme d'étude dans cette thèse.

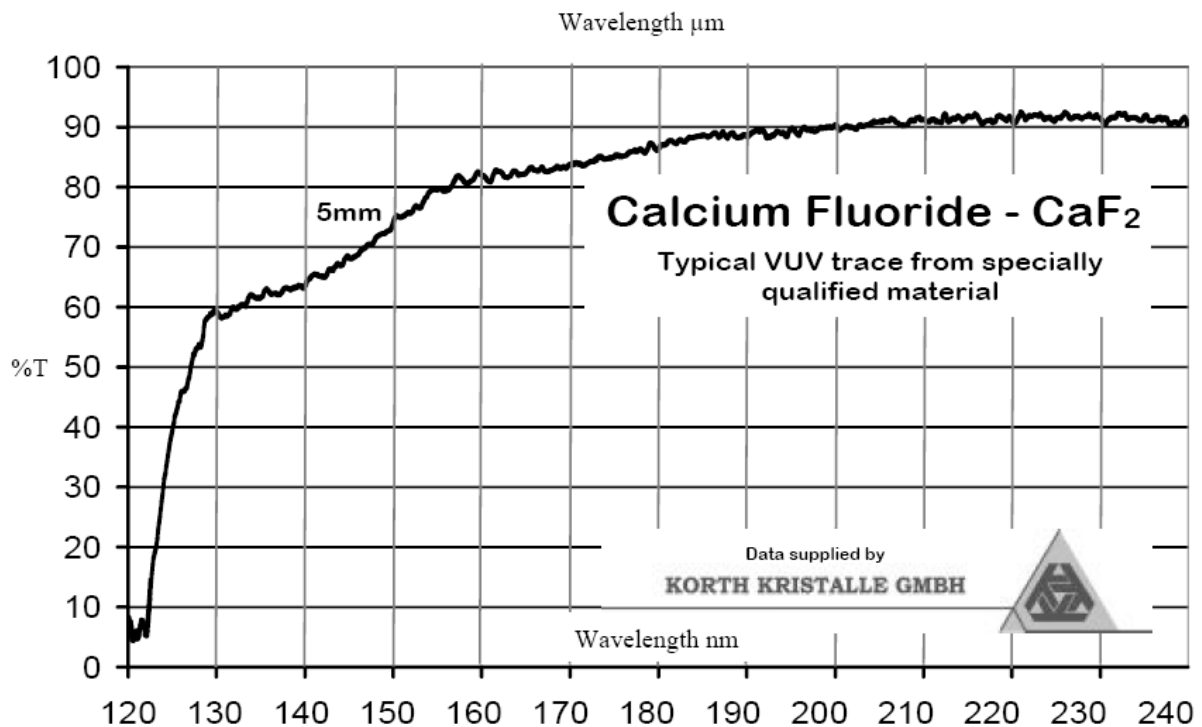


Figure A3.1 : Transmission de la fenêtre à faces parallèles en CaF_2 en fonction de la longueur d'onde donnée par le fabricant. Ce matériau ne transmet pas les longueurs d'onde correspondant à la raie Lyman α .

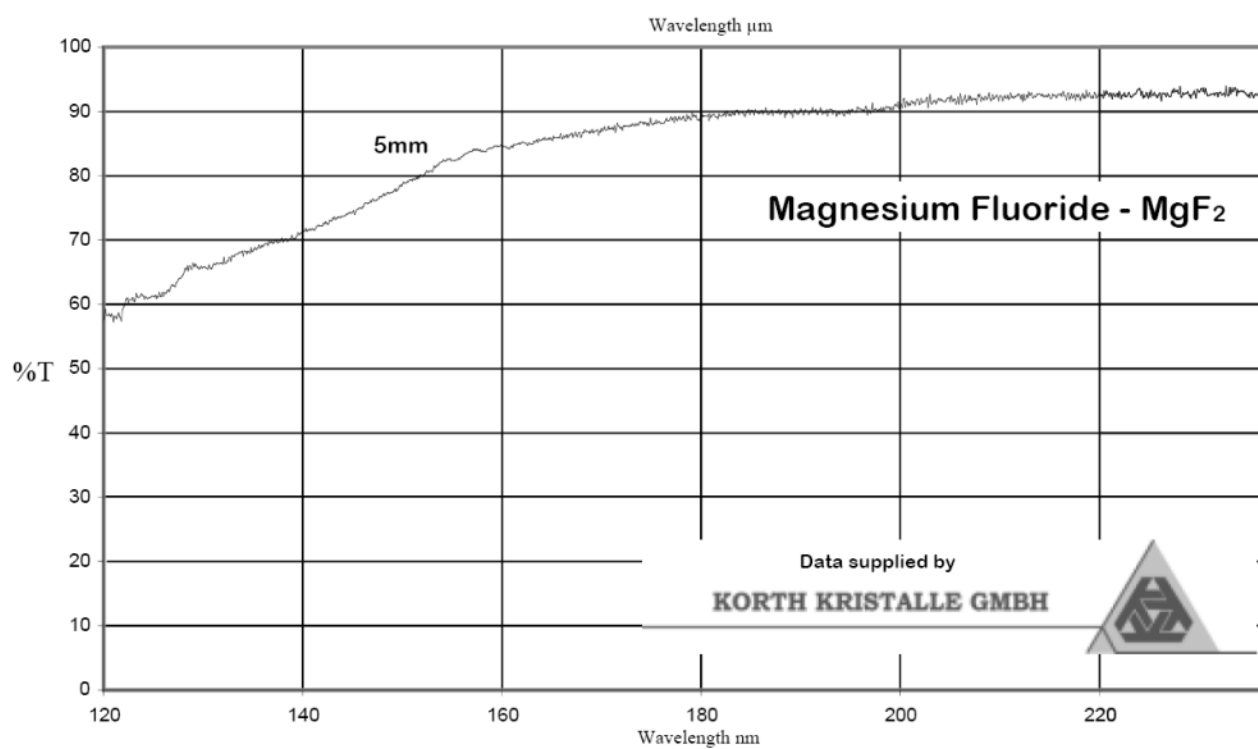


Figure A3.2 : Transmission de la fenêtre à faces parallèles en MgF_2 en fonction de la longueur d'onde donnée par le fabricant. Ce matériau transmet toutes les longueurs d'onde de 120 à 180 nm.

8.4 Annexe 4: Optimisation de la lampe micro-ondes

Une étude sur les conditions optimales d'utilisation de la lampe micro-ondes à plasma d'hydrogène, surmontée d'un hublot en MgF_2 a été réalisée durant mon stage de M2. Es sebbar *et al.* (2015) a mené une étude similaire sur une autre lampe, qui utilise une cavité micro-ondes différente de celle utilisée dans cette thèse. Ces deux études ont été réalisées grâce au spectromètre VUV décrit dans l'annexe 2.

L'objectif de cette étude est double : premièrement, nous souhaitons optimiser l'irradiance émise par la lampe micro-ondes afin d'augmenter ses performances photolytiques; et deuxièmement, nous souhaitons reproduire au mieux le spectre VUV des photons secondaires présent dans les nuages moléculaires denses. Le but est d'augmenter la représentativité de nos simulations expérimentales pour que la synthèse des analogues des composés organiques complexes cométaires soit la plus proche possible de la réalité. L'irradiance émise souhaitée est de l'ordre de $10^{14} \text{ photons.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ et l'allure générale du spectre désiré est celle du spectre présent dans les nuages moléculaires denses décrite dans la figure 1.5 (chapitre 1) (Gredel *et al.* 1987).

Le spectre d'émission de la lampe est présenté sur la figure 2.12 (chapitre 2) et sur la figure A4.3 de cette annexe. Rappelons que le spectre d'émission présente deux pics intenses: un à 121.6 nm correspondant à la raie Lyman α de l'hydrogène atomique et une série de structures ayant une intensité maximale à 160.9 nm correspondant à l'émission de l'hydrogène moléculaire. Nous remarquons que les deux pics et les structures citées sont aussi présents dans le spectre VUV présent dans les nuages moléculaires denses (Gredel *et al.* 1987) (Figure 1.5 du chapitre 1). L'intensité des pics à 121.6 et 160.9 nm varie essentiellement en fonction du temps d'utilisation de la lampe, de la nature du mélange de gaz injecté, du débit et de la pression de gaz et de la puissance micro-onde injectée. Dans cette étude, le mélange de gaz utilisé contient 2% de H_2 dilué dans He et nous allons rechercher les conditions optimales de débit et de puissance, surtout pour avoir une irradiance incidente élevée en veillant à ce que le spectre de notre lampe se rapproche de celui présent dans les nuages moléculaires denses (Gredel *et al.* 1987).

Cette étude a révélé que l'intensité du pic à 121.6 nm diminue fortement au cours de la première heure d'allumage de la lampe avant de tendre vers un palier comme le montre la figure A4.1. Ce qui n'est pas le cas pour le pic centré vers 160 nm. Warneck (1962) a constaté un phénomène très similaire pour une lampe à H_2 pur équipée d'un hublot en LiF. Cette diminution est due, au moins en partie, à une diminution de transmission de la fenêtre en MgF_2 équipant notre lampe. En effet, une tâche brune est observée après les manipulations au centre de la fenêtre comme nous le montre la figure A4.2. La source exacte de ce dépôt reste mal connue.

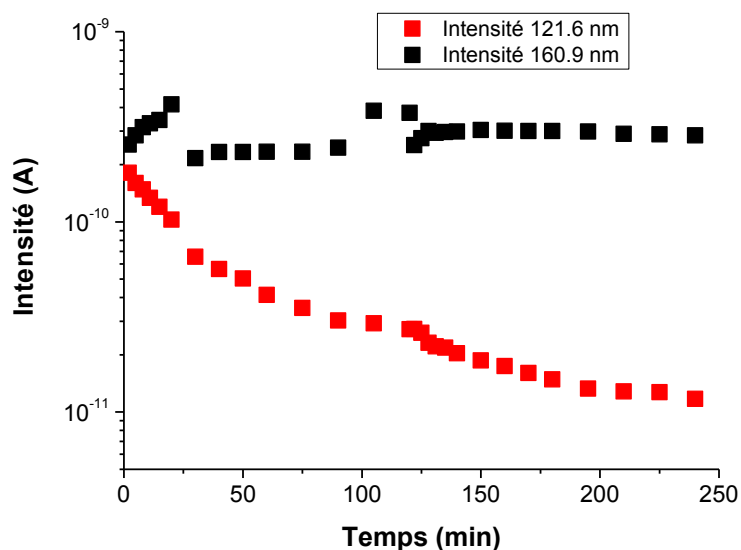


Figure A4.1 : Intensité des pics à 121.6 et 160.9 nm en fonction du temps d'utilisation de la lampe.
Les conditions d'utilisation de la lampe sont: Débit = 20 SCCM, puissance micro-onde injectée = 100W.



Figure A4.2 : Photographies présentant l'état du hublot avant (à gauche) et après (à droite) le nettoyage avec de l'acétone et du méthanol

Un processus de nettoyage qui consiste à laver le hublot après chaque utilisation de la lampe avec de l'acétone et du méthanol a été mis en œuvre pour atténuer la tâche. Ce processus a été complété au cours de la thèse par un chauffage à 400°C pendant 8 heures. Avec ce protocole, le dépôt n'est plus observable à l'œil nu et, la transmission du hublot en MgF₂ augmente de nouveau dans le domaine VUV comme nous le montre le spectre de la figure A4.3. Néanmoins, cette figure montre que le nettoyage ne permet de gagner qu'un facteur 2 sur l'intensité du Lyman α à 121.6 nm alors que sur la figure A4.2, une diminution d'un facteur 10 est observée.

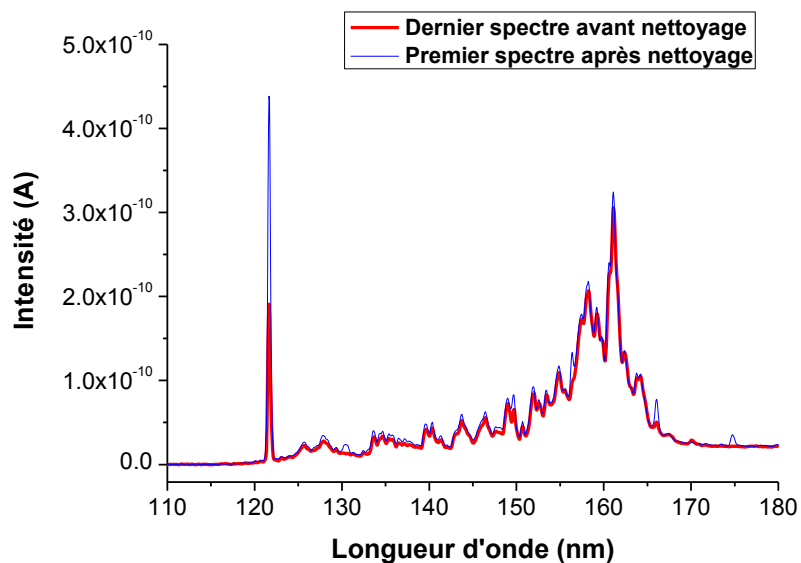


Figure A4.3 : Spectres d'émission VUV de la lampe en fonction de la longueur d'onde avant (en rouge) et après (en bleu) nettoyage du hublot. Ces spectres ont été acquis dans les mêmes conditions: Débit = 20 SCCM; Puissance injectée = 100W.

Ensuite, nous avons cherché le débit de gaz optimal pour répondre à nos objectifs. Les intensités des deux principaux pics augmentent en fonction du débit de gaz injecté pour des petits débits inférieurs à 15 SCCM (Figure A4.4). Mais le débit optimum n'est pas clairement défini au-delà de 15 SCCM. Nous choisirons de travailler avec 20 SCCM pour pouvoir avoir une irradiance élevée. SCCM est une unité de débit qui signifie standard cm^3 par minute.

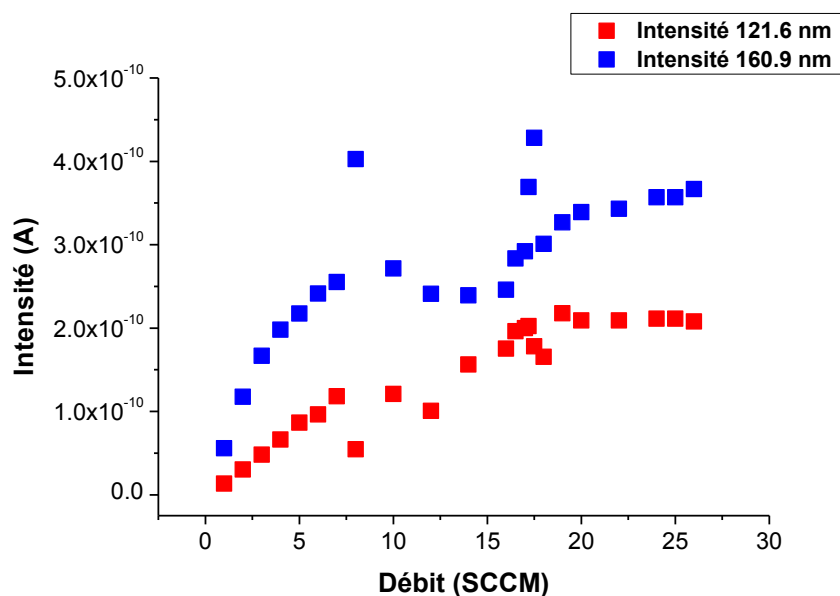


Figure A4.4: Intensité des pics à 121.6 et 160.9 nm en fonction du débit de gaz. Pour l'ensemble des mesures, la puissance micro-onde est constante et égale à 100W.

Puis, la puissance micro-onde injectée qui alimente le plasma joue un rôle majeur sur le spectre d'émission de la lampe et sur l'irradiance émise. On observe généralement que plus la puissance est grande, plus les intensités sont importantes et donc le nombre de photons émis augmente (figure A4.5, à gauche). En comparant le rapport $I(121.6 \text{ nm})/I(160.9 \text{ nm})$ des spectres obtenus dans cette étude à celui du spectre VUV présent dans le nuage moléculaire dense, nous remarquerons que le spectre acquis avec une puissance d'environ 80 W présente le même rapport que le celui du MIS (figure A4.5, à droite). 80W semble donc pouvoir être la puissance optimale à utiliser. Cependant, un de nos objectifs principaux est l'augmentation de l'irradiance émise par la lampe et nous savons que le flux de photons augmente avec la puissance. Donc nous allons considérer que les puissances optimales sont les puissances supérieures à 80W. Ainsi nous allons travailler avec une puissance de 100W et de 200W pour la suite de nos études.

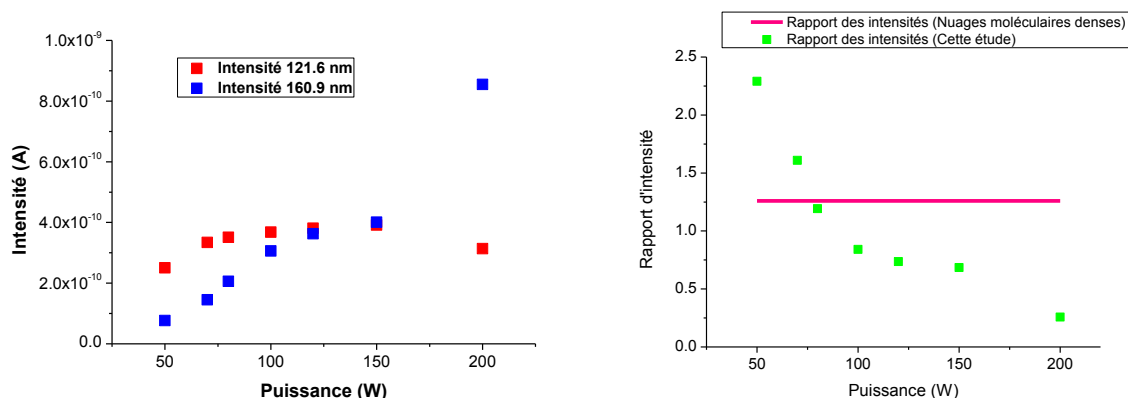


Figure A4.5: A gauche, intensité des pics à 121.6 et 160.9 nm en fonction de la puissance microonde. Pour l'ensemble des mesures, le débit est constant et égal à 20 SCCM. A droite, comparaison entre le rapport $I(121.6 \text{ nm})/I(160.9 \text{ nm})$ de la lampe en fonction de la puissance avec celui du spectre VUV présent dans les nuages moléculaires denses (ligne en rouge).

L'utilisation d'une lentille convergente en MgF_2 , à la place du hublot à face parallèle (pour focaliser le flux VUV sur l'échantillon) a permis une augmentation d'un facteur 2 de l'irradiance incidente mesurée par actinométrie.

Ainsi, pour avoir une irradiance émise de la lampe optimale, les paramètres de la lampe à plasma d'hydrogène utilisées pour les travaux de thèse sont fixées à 20 SCCM pour le débit de gaz, 100 ou 200 W pour la puissance injectée et l'utilisation d'une lentille en MgF_2 avec une focale optimale à la place d'un hublot face parallèle.

Un des objectifs de notre étude étant de reproduire le mieux possible le spectre présent dans les nuages moléculaires denses (Gredel et al. 1987), une comparaison du spectre de notre lampe aux conditions optimales trouvées précédemment avec celui dans les nuages denses est présentée dans la figure A4.6. Cette figure superpose le spectre présent dans les nuages moléculaires denses, celui de notre lampe (débit = 20 SCCM, Puissance injectée = 100W) et celui de la lampe utilisée par Cottin *et al.* (2003). L'intensité à

160.9 nm a été normalisée à 1 pour les trois spectres. Il est évident que l'allure de notre spectre ressemble plus à celui des nuages moléculaires denses que celui de Cottin et al. (2003). Outre le fait que l'intensité relative de la raie Lyman α est très satisfaisante comparée à celle des nuages moléculaires denses, les mêmes structures de l'hydrogène moléculaire sont observables. Tout cela constitue un progrès indéniable comparé aux expériences déjà publiées dans la littérature.

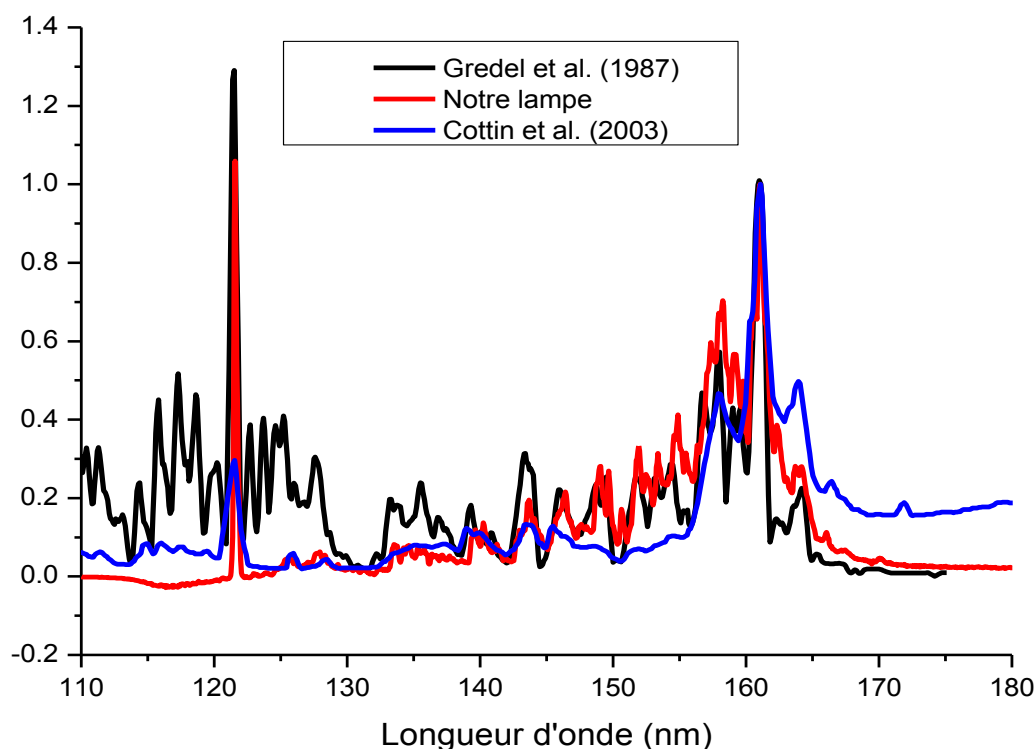


Figure A4.6 : Comparaison entre le spectre dans le nuage moléculaire dense de Gredel et al. (1987), celui de notre lampe (débit = 20 SCCM, Puissance injectée = 100W), et celui de Cottin et al. (2003). L'intensité des 3 spectres a été normalisée à 160.9 nm.

9 Résumé

Les comètes présentent un grand intérêt à la fois pour la planétologie et pour l'exobiologie. En effet, ces corps primitifs du fait de leur petite taille et de leurs réservoirs éloignés du soleil, n'ont pas ou que très peu évolué depuis leur formation. L'étude des comètes peut donc permettre de mieux comprendre les processus physico-chimiques ayant eu lieu lors de la formation du Système Solaire. D'autre part, les analyses menées en 1986 dans l'environnement de la comète 1P/Halley ont montré l'existence, dans les grains cométaires d'une phase solide riche en composés organiques. Ainsi, les comètes ont vraisemblablement pu apporter sur la Terre primitive des composés organiques, et favoriser ainsi l'apparition de la Vie. Néanmoins la nature de cette matière organique reste encore très largement méconnue. Ces composés organiques ont vraisemblablement été formés à partir des glaces observées dans le milieu interstellaire et qui sont soumises à différentes sources d'énergie. Les objectifs du travail expérimental mené au cours de cette thèse ont donc été de caractériser les différentes étapes conduisant à la synthèse des composés organiques complexes contenus dans les comètes à partir des glaces interstellaires. En particulier, j'ai étudié i.) la quantification des glaces présentes autour des étoiles naissantes, ii.) les processus de photolyse auxquels elles sont soumises et iii.) la nature des composés organiques qui peuvent être produits durant ces processus.

Les observations infrarouges ont permis de détecter de nombreuses molécules en phase condensée autour des étoiles naissantes. Afin de préciser l'abondance de ces molécules, j'ai mesuré les sections efficaces intégrées, aussi appelées forces de bandes, pour huit d'entre elles (H_2O , CO , CO_2 , CH_3OH , NH_3 , CH_4 , HCOOH et H_2CO). En effet, ce paramètre spectroscopique est nécessaire à la quantification des molécules et certaines des valeurs présentes dans la littérature affichaient une grande dispersion. Les nouvelles mesures que j'ai effectuées, basées sur une revue bibliographique exhaustive des masses volumiques et des indices optiques dans le visible, confirment pour certaines molécules (CO_2 , CO , CH_4 , NH_3) les valeurs utilisées pour déterminer leur abondance. Néanmoins, j'ai pu montrer que les abondances d'autres molécules dans les milieux astrophysiques restent encore très incertaines, en particulier pour CH_3OH , H_2CO et HCOOH .

En phase condensée, la dépendance en longueur d'onde des processus de photolyse est encore très largement négligée. Grâce à l'utilisation de deux lampes VUV, dont l'irradiance spectrale a été préalablement caractérisée, j'ai pu mesurer, dans deux gammes de longueurs d'onde différentes, les rendements quantiques de production de C_2H_6 et de CO lors de la photolyse de CH_4 et CO_2 . J'ai ainsi pu confirmer que les rendements quantiques dépendent bien de la longueur d'onde de photolyse. L'extrapolation des résultats expérimentaux acquis en laboratoire aux différents milieux astrophysiques nécessite donc une bonne connaissance des spectres VUV mis en jeu.

L'objectif final des simulations expérimentales est de prédire la nature de la matière organique cométaire en reproduisant au mieux la chimie pouvant se dérouler dans les glaces interstellaires. Or, le méthane a été détecté en phase condensée dans le milieu interstellaire, mais son influence sur la chimie se déroulant dans des mélanges de glaces contenant les principales molécules interstellaires a été très peu étudiée. J'ai donc soumis un mélange $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{OH} : \text{NH}_3 : \text{CH}_4$ (10 : 1 : 1 : 2) à une photolyse de 26 heures puis à un chauffage. L'influence du méthane se manifeste par la présence de C_2H_6 après la photolyse à basse température. Lors du chauffage, le méthane et ses photoproduits semblent se sublimer. Avec ou sans CH_4 , la chimie à des températures supérieures à 200 K apparaît très similaire. J'en conclus donc que la présence de méthane ne modifie pas notablement la chimie des glaces lors des simulations.

10 Summary

Comets are very interesting for planetology as well as for exobiology. On one hand, held in the furthest and coldest regions of our solar system and due to their small size, they might not have been altered since their formation. The study of comets should allow a better understanding of the physic-chemical processes occurring during the Solar system formation. On the other hand, the analysis performed in 1986 on the environment of 1P/Halley showed the presence, in the cometary dust, of organic matter. Thus, comets might have brought organics on primitive Earth which might have contributed to the apparition of life. Nevertheless, the nature of these organics is still not well-known. Cometary organics might have been synthesized from the ices detected in interstellar medium which are submitted to different energetic processes. The aims of the experimental work performed during this thesis are to characterize the different steps of the synthesis of complex organic matter contained in comets from the interstellar ices. I studied : i) The quantification of interstellar ices detected around young stellar objects ii) The characterization of the photolysis process to which ices are submitted and iii.) The nature of the organic compounds produced during these processes. Once mixtures and energetic processes are under control, we can make cometary organic analogs.

Infrared observations have revealed the presence of several molecules in the solid phase around young stellar objects. To precise their molecular abundances, I have measured the integrated cross sections, also called band strengths, of 8 molecules (H_2O , CO , CO_2 , CH_3OH , NH_3 , CH_4 , HCOOH and H_2CO). Indeed, this spectroscopic parameter is required for the quantification of these molecules and some values presented in literature are scattered. The new measurements performed during this thesis, which are based on a bibliographic review of densities and optical indices in the visible range, confirm the values already used for the quantification of CO_2 , CO , CH_4 , NH_3 . But this work also underlines that abundances of CH_3OH , H_2CO and HCOOH in interstellar medium are still uncertain.

In the solid phase, wavelength dependence of photolysis is often neglected. Thanks to two VUV lamps, for which the spectral irradiances have been characterized, I measured the production quantum yield, in two wavelength ranges, of C_2H_6 and CO , during photolysis of CH_4 and CO_2 respectively. Thanks to this study, I point out that quantum yield depends on the photolysis wavelength. Thus, the extrapolation of the experimental results to different astrophysical medium implies a good knowledge of VUV spectra.

The final objective of experimental simulations is to foresee the nature of cometary organic matter by reproducing, as realistic as possible, the chemistry occurring in interstellar ices. Methane has been detected in the solid phase in the interstellar medium, but few studies implying methane have been undertaken. Thus, I have photolyzed a mixture composed of H_2O : CH_3OH : NH_3 : CH_4 (10:1:1:2) during 26 hours at low temperature and then I applied a heating process. The influence of initial methane in the ice chemistry is demonstrated by the presence of its main photoproducts, C_2H_6 , after photolysis. But while increasing temperature, methane and its photoproducts seem to sublime. Therefore, with or without methane, chemistry occurring at temperature higher than 200K seems to be very similar. I conclude than methane does not have significant influence on ice chemistry.